ORSAY
Série A
N° d'ordre
1159

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Daniel LESUEUR

ETUDE DE L'AMORPHISATION D'UN ALLIAGE Pd-Si PAR IRRADIATION

Soutenue le 27 juin 1973, devant la Commission d'Examen

MM. A. GUINIER — Président
P. LACOMBE
P. BARUCH — Examinateurs
Y. QUERE

ORSAY
Série A
N° d'ordre
1159

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Daniel LESUEUR

ETUDE DE L'AMORPHISATION D'UN ALLIAGE Pd-Si PAR IRRADIATION

Soutenue le 27 juin 1973, devant la Commission d'Examen

MM. A. GUINIER — Président

P. LACOMBE
P. BARUCH — Examinateurs
Y. QUERE

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MA FEMME

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses. Je remercie M.E.GRISON, Directeur de la Division de Métallurgie et d'Etude des Combustibles Nucléaires, de m'avoir autorisé à le présenter sous forme de thèse, ainsi que M.R. LALLEMENT, Chef du Département d'Etudes des Combustibles à base de Plutonium de m'avoir fait bénéficié de bonnes conditions de travail.

M. le Professeur A. GUINIER a dirigé cette thèse, je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

MM. P. LACOMBE et P. BARUCH ont accepté de faire partie du jury. Je les en remercie très sincèrement.

C'est un plaisir pour moi d'exprimer ici ma profonde reconnaissance à M. Y. QUÉRÉ. Il m'a constamment encouragé et guidé dans cette étude.

Je veux dire mon amicale reconnaissance à tous mes camarades de la Section d'Etude des Solides Irradiés pour l'ambiance sympathique qu'ils font régner au laboratoire. Mes remerciements vont plus particulièrement à M. J. DURAL sans l'aide duquel les irradiations à basse température n'auraient pu être effectuées, à M.V.VENDITTI pour les tirages photographiques et à Mme N. PINGOUROUX pour la réalisation pratique de cet ouvrage.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION.	1
CHAPITRE I : ETAT AMORPHE OBTENU PAR TREMPE.	4
I.1 - Description de l'appareil de trempe rapide.	4
I.2 - Trempes jusqu'à 77 K.	8
I.3 - Echantillons obtenus.	8
I.4 - Examens aux rayons X.	9
I.4.1 - Corps monoatomique.	10
I.4.2 - Alliage binaire.	11
I.4.3 - Etude des échantillons recuits.	16
CHAPITRE II : QUELQUES PROPRIETES DE $Pd_{80}Si_{20}$ AMORPHE.	19
II.1 - Résistivité électrique.	19
II.1.1 - Courbes résistance température.	19
II.1.2 - Résultats concernant les échantillons amorphes.	22
II.1.3 - Résultats concernant les échantillons cristallisés.	24
II.1.4 - Recristallisation.	24
II.2 - Coefficient de dilatation linéaire.	26
II.2.1 - Appareil de dilatométrie.	26
II.2.1.1 - Montage de l'échantillon.	26
II.2.1.2 - Mesure des allongements.	28
II.2.1.3 - Chauffage.	28
II.2.1.4 - Mesure de la température.	28
II.2.1.5 - Procédure de mesure.	29
II.2.1.6 - Mesures sous contrainte.	29
II.2.2 - Résultats.	29
II.2.3 - Coefficient de dilatation sous contrainte.	31
II.3 - Module de Young.	33
II.4 - Coefficient thermoélastique du module de Young.	34
II.5 - Coefficients d'élastorésistance et élastorésistivité.	35
II.6 - Discussion et comparaison avec les résultats obtenus dans les métaux cristallins ou liquides.	35
CHAPITRE III : AMORPHISATION PAR IRRADIATION : TECHNIQUES ET RESULTATS.	38
III.1 - Particules d'irradiations.	38
III.1.1 - Neutrons.	38
III.1.2 - Particules α.	38
III.1.2.1 - Sources Am^{241}.	38

III.1.2.2 - Sources Al-Li. 38
III.1.3 - Fragments de fission. 39
III.1.3.1 - Nature. 39
III.1.3.2 - Sources de fragments de fission. 43
III.1.4 - Détermination des flux neutroniques. 44
III.2 - Echantillons. 44
III.3 - Irradiations à température ordinaire. 44
III.3.1 - Particules α. 44
III.3.2 - Fragments de fission et neutrons rapides. 46
III.4 - Irradiations à basse température aux fragments de fission. 52
III.4.1 - Irradiations en flux isotrope. 52
III.4.2 - Irradiations en flux parallèle. 54

CHAPITRE IV : INTERPRETATION DES RESULTATS. 57

IV.1 - Introduction. 57
IV.2 - Rayons X et volume d'amorphisation. 58
IV.3 - Relation résistivité-amorphisation. 60
IV.4 - Ralentissement des fragments de fission dans la matière. 61
IV.4.1 - Cible monoatomique. 61
IV.4.1.1 - Chocs atomiques. 62
IV.4.1.2 - Freinage électronique. 64
IV.4.1.3 - Parcours - Dispersion. 64
IV.4.2 - Cible contenant deux types d'atomes. 64
IV.4.3 - Energie cédée au réseau - Energie cédée aux électrons. 67
IV.4.4 - Effets de la géométrie de l'irradiation. 67
IV.4.4.1 - Flux isotrope. 67
IV.4.4.2 - Flux parallèle. 70
IV.5 - Ralentissement des particules α. 70
IV.6 - Amorphisation par irradiation aux fragments de fission à basse température. 70
IV.6.1 - Comportement de la résistance aux fortes fluences. 72
IV.6.1.1 - Irradiations en flux parallèle. 73
IV.6.1.2 - Irradiations en flux isotrope. 77
IV.6.2 - Comportement aux faibles fluences. 77
IV.6.2.1 - Irradiations en flux parallèle. 77
IV.6.2.2 - Irradiations en flux isotrope. 87
IV.6.3 - Comportement aux fluences intermédiaires. 91
IV.7 - Irradiations à température ordinaire. 93
IV.7.1 - Fragments de fission. 93
IV.7.2 - Particules alpha, tritons et neutrons. 95
IV.8 - Conclusion de ce chapitre. 95
IV.8.1 - Rôle des collisions atomiques. 95
IV.8.2 - Rôle de l'excitation électronique. 96

CONCLUSION GENERALE. 98

ANNEXE I. 100

ANNEXE II. 104

ANNEXE III. 106

ANNEXE IV. 108

ANNEXE V. 109

ANNEXE VI. 110

BIBLIOGRAPHIE. 111

INTRODUCTION

L'état solide et l'état liquide sont deux formes condensées de la matière. Dans un solide les atomes vibrent autour d'une position d'équilibre. Ils ont une certaine probabilité de sauter d'une position d'équilibre à une autre, mais cette probabilité reste faible même au voisinage de la température de fusion ce qui traduit le fait que l'énergie de col à franchir reste élevée. L'expérience prouve que très souvent dans les solides ces positions d'équilibre des atomes sont réparties suivant un réseau périodique. On a alors affaire à un solide cristallin. Il règne dans un tel solide un ordre à grande distance.

Dans un liquide en revanche les atomes peuvent se déplacer relativement facilement. La grandeur macroscopique attachée à cette mobilité plus ou moins grande est la viscosité. On ne peut plus ici parler d'un ordre à grande distance. A un instant donné il ne règne qu'un ordre à courte distance. Dans la structure atomique d'un tel liquide les corrélations entre les atomes ne se font sentir que sur des distances relativement faibles dans toutes les directions de l'espace.

Mais rien n'interdit d'envisager des structures atomiques différentes pour les solides aussi bien que pour les liquides. On peut imaginer un liquide possédant un certain degré d'ordre suivant des directions particulières, c'est le cas des cristaux liquides, ou au contraire un solide ne présentant qu'un ordre à courte distance. C'est le cas des solides amorphes dont la structure atomique rappelle celle des liquides.

Deux manières de concevoir un solide amorphe se présentent alors à l'esprit. Une première consiste à faire le rapprochement avec un liquide de grande viscosité et alors on peut espérer qu'en refroidissant très rapidement un liquide, l'arrangement cristallin n'ait pas le temps de se faire et que la température étant suffisamment basse la viscosité du liquide trempé soit très élevée.

Une autre façon de préparer un corps amorphe serait de partir d'un solide cristallin et de déplacer les atomes de leurs positions d'équilibre en bombardant le solide avec des particules d'énergie suffisante. Il faut bien entendu faire cette irradiation à température suffisamment basse pour que les atomes ne puissent, par activation thermique, revenir dans une position d'équilibre du réseau cristallin. Par ce procédé on peut imaginer facilement, que si l'on poursuit assez longtemps l'irradiation, l'ordre à grande distance va être détruit. Là encore la structure atomique obtenue sera comparable à celle d'un liquide.

Il y a effectivement des substances qui existent à l'état amorphe et qui sont obtenues dans cet état par l'un ou l'autre de ces procédés. Il est bon de signaler qu'aucun élément métallique n'a pu être obtenu à l'état vitreux. En revanche bon nombre d'éléments ou d'alliages semi-conducteurs tels que Se, Ge As Te, Ge As Sc, sont utilisés à l'état amorphe et sont l'objet de nombreuses études par ailleurs.

Parmi les substances obtenues à l'état amorphe par refroidissement plus ou moins rapide depuis l'état liquide citons la silice, le soufre, le sélénium. Plus récemment la trempe rapide depuis l'état liquide a parmis d'obtenir à l'état amorphe des alliages métalliques répondant à des critères spécifique.

Par ailleurs on a quelques exemples de corps qui s'amorphisent sous irradiation : quartz [1], mica [2], U_6Fe [3], U_3O_8 [4], U_3Si [5]. Dans ce cas aucun critère d'amorphisation n'a encore été bien établi.

Le but de ce travail est d'étudier ce dernier procédé d'amorphisation que constitue l'irradiation. Le choix du matériau pour cette étude a été fait selon quelques critères simples. Il fallait un corps que l'on sache obtenir à l'état amorphe par trempe et qui reste amorphe jusqu'à une température suffisamment élevée et en tout cas supérieure à la température ordinaire. Ceci devrait permettre de définir un état amorphe de référence et de manipuler les échantillons plus facilement. Parmi les alliages métalliques que l'on sait obtenir à l'état amorphe par trempe, l'alliage palladium-silicium contenant 20 atomes °/₀ de silicium nous a semblé le plus sympathique à étudier : il est facile à obtenir et est stable dans sa phase amorphe jusqu'à 350°C environ.

Nous proposons donc d'étudier dans un premier chapitre la structure de $Pd_{80}Si_{20}$ amorphe ainsi que les conditions dans lesquelles cet alliage cristallise. Dans un second chapitre nous donnerons les résultats de la mesure de quelques

grandeurs physiques relatives à l'état amorphe. Nous comparerons ces résultats à ceux obtenus sur l'état cristallin, ceci devant nous permettre de choisir un paramètre qui, avec les rayons X, soit sensible au "taux d'amorphisation" au cours de l'irradiation d'un échantillon initialement cristallin. Nous pourrons alors, après avoir décrit au chapitre III les techniques d'irradiation et ayant choisi comme paramètre la résistivité électrique, étudier l'amorphisation sous irradiation de l'alliage $Pd_{80}Si_{20}$ cristallisé. Les particules avec lesquelles nous avons bombardé nos échantillons ont été de plusieurs types : neutrons rapides, particules α, fragments de fission de l'uranium 235. Nous essaierons alors de dégager les raisons de l'amorphisation sous irradiation au chapitre IV.

Chapitre I

ETAT AMORPHE OBTENU PAR TREMPE

D'une façon habituelle la trempe d'un métal ou d'un alliage a pour but de retenir à une certaine température T_1 dans un état métastable une phase thermodynamiquement stable à une température $T_2 > T_1$. Les vitesses de trempe atteintes dans les meilleurs cas par des méthodes classiques pour des solides dont au moins une dimension est petite, avec un milieu de trempe constitué par un liquide (eau, saumure, azote liquide, hélium liquide superfluide ou non, mercure ou gallium liquides), varient de 10^4 à 10^5 $K.s^{-1}$.

Si la température de trempe T_2 est telle que le métal ou l'alliage soit fondu on pourrait espérer, dans la mesure ou la vitesse de trempe serait suffisamment élevée, "tremper la phase liquide" c'est-à-dire obtenir un solide amorphe dans lequel l'ordre à courte distance serait très voisin de celui qui règne dans le liquide.

Effectivement certains alliages métalliques trempés rapidement depuis l'état liquide peuvent être obtenus à l'état amorphe [6].

P. DUWEZ [7] a établi des critères empiriques auxquels répondent les alliages binaires AB ou ternaires AA'B possédant cette propriétés. Rappelons-les:

- A et A' sont des éléments métalliques, le plus souvent ce sont des métaux de transition. Par exemple A = Ni, Pd, Pt ; A' = Cr, Fe, Cu, Ag, Au.
- B est covalent et appartient au groupe IV A ou VI A de la classification périodique : Si, Ge le plus souvent.
- Il existe un eutectique profond dans le diagramme des phases de l'alliage et la composition de l'alliage doit être voisine de celle de cet eutectique.

Les exemples les mieux connus sont les alliages Au-Si dont la phase amorphe n'est pas stable à température ordinaire [8], l'alliage $Pd_{80}Si_{20}$ que nous étudierons, des alliages ternaires tel que $(Pd_{1-x}Cr_x)_{80}Si_{20}$, $(Pd_{1-x}Ag_x)_{80}Si_{20}$...

Toutefois récemment deux alliages ne répondant pas à ces critères ont été obtenus à l'état amorphe : d'une part un alliage La-Ni que nous avons trempé en collaboration avec BOUCHER (D.Ph.G-S.R.M., Saclay), d'autre part un alliage Gd-Ni [9].

I.1 - DESCRIPTION DE L'APPAREIL DE TREMPE RAPIDE.

Nous avons réalisé un appareil de trempe rapide depuis l'état liquide

inspiré de celui construit par DIXMIER [10]. Nous y avons apporté quelques modifications.

Cet appareil, représente sur la figure 1, comprend :

- un four constitué d'un tube en alumine, de diamètre intérieur 2 mm ou 4 mm, sur lequel est enroulé un ruban de tantale dans lequel on peut faire passer un courant ajustable de 0 à 150 A délivré par une alimentation de 6 V. La température pouvant être atteinte dans ce four est limitée par la température de fusion de l'alumine (soit 2 000°C). Cette température est lue à l'aide d'un pyromètre. En remplaçant le tube d'alumine par un tube en nitrure de bore on atteint des températures largement supérieures à 2 000°C. Le four est entouré de deux écrans concentriques.

- deux pistons portant deux têtes dans lesquelles peuvent être logées deux flasques métalliques. Les flasques utilisées étaient soit en cuivre à cause de sa bonne conductibilité thermique soit en acier traité ou en tungstène à cause de leur dureté. Cette dureté permet d'obtenir un bon état de surface. Certaines flasques ont été rodées, d'autres ont reçu en plus un poli-spéculaire. Ces deux flasques lors du mouvement des pistons se rencontrent devant le four.

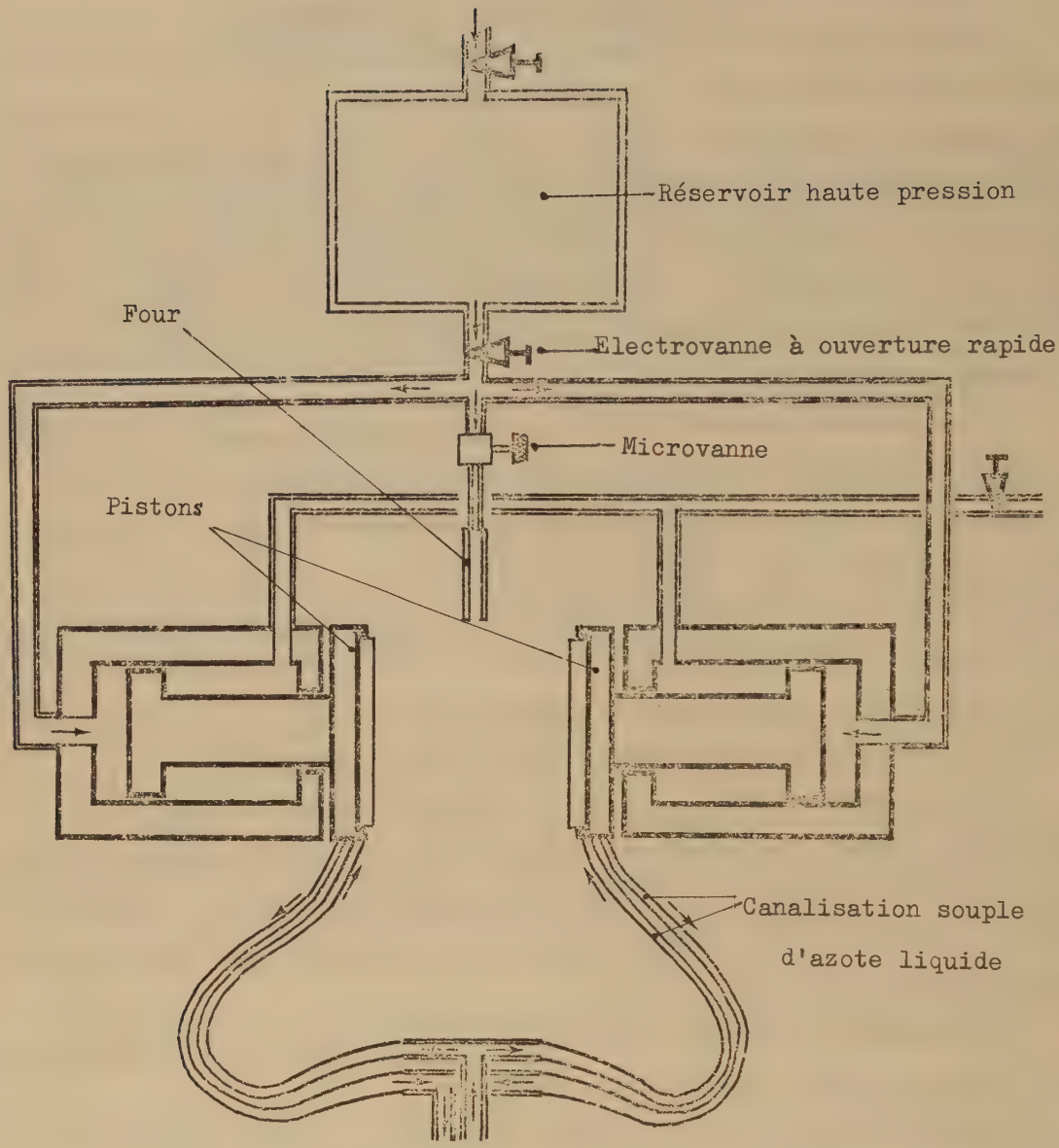
- une chambre haute pression alimentée par un gaz tel que de l'argon ou de l'hélium sous une pression pouvant aller jusqu'à 150 kg/cm^2.

- un système de tubulure reliant la chambre haute pression et les cylindres dans lesquels coulissent les pistons ainsi que le four. Une électrovanne à ouverture rapide ayant un diamètre de passage important est située à la sortie de la chambre haute pression et une vanne à microfuite réglable est placée juste en amont du four.

- l'ensemble du four et des pistons est placé dans une enceinte où l'on peut faire un vide de l'ordre de 10^{-6} torr.

L'échantillon, qui dans le travail présenté ici, est rappelons-le un alliage palladium-silicium comprenant 20% at. de Si est soit préparé auparavant soit fait directement dans le four de l'appareil en y mettant les éléments nécessaires. L'échantillon a un volume d'une dizaine de mm^3 et pèse environ 100 mg.

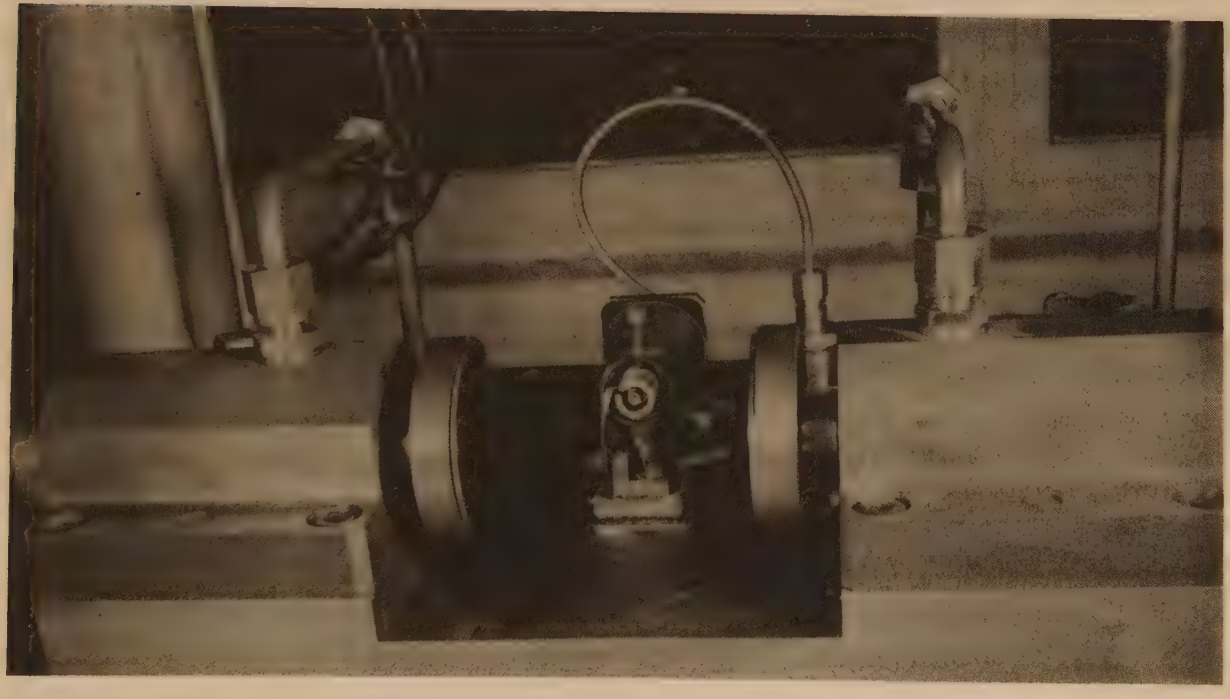
Lorsque l'alliage a atteint une température nettement supérieure à la température de fusion, l'ouverture de l'électrovanne libère brusquement le gaz sous pression de la chambre dans les cylindres et le four. La goutte d'alliage fondu est alors éjectée du four et les deux flasques métalliques viennent l'écraser. Le temps de vol de la goutte est de l'ordre de 1 ms. On conçoit donc



a.

Figure 1 - Appareil de trempe rapide depuis l'état liquide.
a) schéma,

b-



c-

Figure 1 - Appareil de trempe rapide depuis l'état liquide.

b) Vue d'ensemble,

c) Vue du four et des pistons.

que la synchronisation des deux mouvements soit délicate. Le réglage de la vanne à microfuite permet cette synchronisation par approximations successives.

I.2 - TREMPES JUSQU'A 77 K.

Dans l'appareillage décrit ci-dessus la température finale de l'échantillon est la température ordinaire. Ceci n'est pas gênant lorsque l'alliage étudié est stable à cette température ce qui est le cas de Pd-Si. Toutefois en vue d'applications débordant du cadre de ce travail il peut être nécessaire de tremper jusqu'à des températures bien au-dessous de la température ordinaire : ce sera le cas pour des expériences de trempe de lacunes depuis l'état liquide pour certains métaux (aluminium par exemple) ou pour des trempes de phases métastables de certains alliages évoluant à température ordinaire.

C'est dans ce but que nous avons modifié légèrement cet appareil. A l'intérieur des têtes de vérins a été usiné un système de chicanes dans lesquelles on fait circuler de l'azote liquide. En effet ces chicanes sont reliées à une alimentation d'azote liquide extérieure à l'enceinte par l'intermédiaire de tubes métalliques souples qui n'entravent pas le mouvement des pistons. On peut ainsi abaisser la température des flasques à 78 K et maintenir cette température le temps désiré. La trempe étant effectuée il suffit, pour récupérer l'échantillon pris en sandwich entre les deux flasques, sans le réchauffer, de prendre ces deux flasques ensemble avec des pinces et de plonger le tout dans un cryostat rempli d'azote liquide. La masse thermique de l'ensemble évite le réchauffement de l'échantillon pendant le transfert. Pour $Pd_{80}Si_{20}$ de telles trempes donnent les mêmes résultats que des trempes jusqu'à la température ordinaire.

I.3 - ECHANTILLONS OBTENUS.

L'échantillon trempé recueilli entre les deux flasques a en général la forme d'un disque dont le diamètre varie de 1 à 2 cm et l'épaisseur de 10 à 50 μ.

La vitesse de trempe dans un tel appareil est difficile à mesurer. Elle n'a pu être qu'évaluée. Les différentes méthodes d'évaluation par le calcul [10] et d'estimation expérimentale [11] concordent toutefois et donnent une valeur de la vitesse de trempe de l'ordre de quelques millions de degrés par seconde pour des échantillons dont l'épaisseur est de l'ordre de 10 μ. Cette vitesse de trempe dépend a priori de plusieurs facteurs :

- de la vitesse des flasques métalliques à l'instant où elles se rencontrent donc de la pression du gaz avant la détente,
- écart de la température T_t de trempe et de la température T_f de

fusion de l'alliage, facteur qui gouverne la viscosité de l'échantillon au début de l'écrasement et donc son épaisseur finale,

- nature et quantité de l'alliage,
- nature et état de surface des flasques.

Sur chacun de ces facteurs il y a une part d'incertitude. La vitesse des flasques à l'instant de la rencontre dépend bien sûr de la pression que l'on choisit pour le gaz mais aussi des frottements des pistons dans les cylindres qui ne sont pas négligeables et peuvent varier d'une trempe à l'autre. La température T_t de trempe est mesurée à l'aide d'un pyromètre optique et même en tenant compte des corrections d'absorption dans le hublot à travers lequel on fait la mesure et du pouvoir émissif de l'échantillon il est difficile de connaître cette température à mieux que 20°C près. La nature et la quantité de l'alliage ne sont bien connues que dans la mesure où pendant le temps de maintien au-dessus de la température de fusion T_f il n'y a pas volatilisation des constituants. Enfin de l'état de surface des flasques dépend l'homogénéité en épaisseur des échantillons, les flasques ayant reçu un poli spéculaire donnant des échantillons dont l'épaisseur est constante à mieux que 1 μ près.

Ceci montre que deux échantillons trempés dans des conditions identiques en ce qui concerne les facteurs dont on est maître pourront présenter un certain nombre de différences. C'est ce qui expliquera la dispersion de certains résultats rapportés dans la suite.

On a pu constater en ce qui concerne l'obtention de l'alliage $Pd_{80}Si_{20}$ à l'état amorphe que la nature des flasques : acier cyanuré, cuivre ou tungstène, importait peu ; pas plus d'ailleurs que la pression du gaz. En revanche la quantité d'alliage trempé détermine l'épaisseur de l'échantillon donc la qualité de la trempe. Ainsi un échantillon dont l'épaisseur dépasse 50 μ n'est pas amorphe dans toute son épaisseur.

I.4 - EXAMENS AUX RAYONS X.

Ces échantillons par leur géométrie se prêtent très bien aux examens de rayons X par réflexion. Nous avons effectué de tels examens à température ordinaire avec le rayonnement Kα du cuivre ou du molybdène sur un diffractomètre où le détecteur était un compteur à scintillations à la sortie duquel était interposé un discriminateur d'énergie afin d'éliminer le rayonnement de fluorescence. L'intensité reçue sur le compteur est lue sur un enregistreur ou sur une

imprimante. La courbe I (θ), intensité reçue sur le compteur en fonction de θ angle de diffusion, présente une allure semblable à celles obtenues avec des liquides. Elle permet d'avoir quelques renseignements sur la répartition des atomes [12].

I.4.1 - Corps monoatomique.

Rappelons que pour un liquide ou un corps amorphe monoatomique on définit une fonction de distribution de paire ou fonction de corrélation à deux atomes :

Un atome étant pris comme origine des coordonnées le nombre d'atomes situés dans un volume élémentaire $d_3\vec{r}$ autour d'un point $\vec{r}$ serait, si la distribution était faite au hasard (pratiquement cas du gaz) $n_o d_3\vec{r}$ où n_o est la densité atomique moyenne. En réalité ce nombre d'atomes est $n(\vec{r}) = n_o\, g(\vec{r}) d_3\vec{r}$. $g(\vec{r})$ est la fonction de distribution de paire ou la fonction de corrélation à deux atomes.

On sait que $g(\vec{r})$ peut être déduite de la mesure de l'intensité diffusée de rayons X, I (θ) [12].

Démontrons rapidement la relation entre g(r) et I (θ).

On désigne par $I_N(\vec{k})$ le pouvoir diffusant de l'objet diffractant, c'est-à-dire l'intensité du rayonnement cohérent diffusé par l'objet rapporté au pouvoir diffusant d'un électron isolé, la fonction d'interférence de l'objet toujours supposé monoatomique est donnée alors par

$$a(\vec{k}) = \frac{I_N(\vec{k})}{N f^2}$$

N est le nombre d'atomes diffusant et f le facteur de diffusion atomique de ces atomes.

$a(\vec{k})$ représente l'écart à l'intensité que l'on mesurerait si les atomes diffusaient le rayonnement indépendamment. Il y a donc une relation entre $a(\vec{k})$ et $g(\vec{r})$. En effet $I_N(\vec{k})$ peut s'écrire

$$I_N(\vec{k}) = \left(\sum_i f_i(\vec{k}) e^{\,i \vec{k} \vec{R}_i}\right)\left(\sum_j f_j^*(\vec{k}) e^{\,-i \vec{k} \vec{R}_j}\right) \qquad (1)$$

$\vec{R}_i$ désignant la position de l'atome i

Ici $f_i = f_j$ donc $I_N(\vec{k}) = N f^2 + |f^2| \sum_{i \neq j} e^{\,i \vec{k} (\vec{R}_i - \vec{R}_j)}$

Ce que l'on peut écrire

$$I_N(\vec{k}) = N f^2 + f^2 N \int_V e^{\,i \vec{k}.\vec{r}}\, n_o g(\vec{r}) d_3\vec{r} \qquad (2)$$

En supposant le corps isotrope et de volume très grand

$$I_N(\vec{k}) = N f^2 \left[1 + n_o \int_0^\infty 4\pi r^2 \, g(r) \, \frac{\sin kr}{kr} \, dr \right]$$

Compte tenu de ce que $n_o \int_o^\infty 4\pi r^2 \frac{\sin kr}{kr} dr$ n'a de contribution non nulle qu'au voisinage de k = o, zône qu'expérimentalement on ne peut explorer,* on écrit :

$$k \neq o \quad a(k) = 1 + n_o \int_o^\infty 4\pi r^2 \left[g(r) - 1 \right] \frac{\sin kr}{kr} \, dr \qquad (3)$$

$$\text{d'où} \quad g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 n_o r} \int_o^\infty \left[a(k) - 1 \right] k \sin kr \, dk \qquad (4)$$

La mesure de $a(\vec{k})$ permet donc théoriquement de connaître $g(r)$. Dans la pratique quelques difficultés se présentent. Elles ont été résolues [8]. Nous ne ferons que les énumérer (voir annexe I):

i - en même temps que $I_N(k)$ on mesure l'intensité diffusée incohérente : diffusion Compton, fluorescence,

ii - la transformation de Fourier de l'équation (4) exige la connaissance de la fonction $a(k)$ depuis $k = o$ jusqu'à $k \to \infty$. Or on ne connait $a(k)$ qu'entre $k > k_{min}$ et $k < k_{max}$, ou k_{min} dépend de l'extension spatiale du faisceau incident et k_{max} de la petite longueur d'onde utilisée qui dans notre cas est la radiation Kα du molybdène

$$k_{max} = \frac{4\pi}{\lambda_{K_\alpha Mo}} = 17{,}7 \, \text{Å}^{-1} \qquad \text{et} \qquad k_{min} \simeq 1{,}7 \, \text{Å}^{-1}$$

iii - il faut faire les corrections d'absorption,

iiii - il faut faire les corrections géométriques dues au montage utilisé.

I.4.2 - Alliage binaire.

Nous n'avons envisagé jusqu'à présent que le cas d'un corps monoatomique. En réalité nous étudions un alliage binaire. Il est alors bien évident qu'une seule fonction ou corrélation à deux atomes ne suffit plus pour décrire la structure atomique du système. Il faut introduire les fonctions $g_{AA}(\vec{r})$, $g_{AB}(\vec{r})$, $g_{BA}(\vec{r})$, $g_{BB}(\vec{r})$, A et B désignant les deux constituants de l'alliage [13]. De même que $g(\vec{r})$ dans le cas d'un corps monoatomique, $g_{\alpha\beta}(\vec{r})$ est tel que dans un volume $d_3\vec{r}$ entourant le point $\vec{r}$, l'origine des coordonnées étant

---

*Pour $k \to o$ on montre que $a(k) \to n_o k_B T \chi_T$ où k_B est la constante de Boltzmann, T la température et χ_T la compressibilité isotherme. Ici pour un solide amorphe ce terme est très petit et $a(o) \neq o$.

située sur un atome de type α, le nombre d'atomes de type β est donné par $n_o\, m_\beta\, g_{\alpha\beta}(\vec{r})\, d_3\vec{r}$ où m_β est la concentration atomique de l'espèce β.

On supposera toujours que l'alliage étudié est isotrope. Le nombre de paire d'atomes α-β séparés par la distance r est donc le même que l'on prenne un atome α ou un atome β comme origine. Ce nombre est donné par :

$$m_\alpha\, n_o \times n_o\, m_\beta\, g_{\alpha\beta}(r) = m_\beta\, n_o \times n_o\, m_\alpha\, g_{\beta\alpha}(r)$$

d'où $\quad g_{\alpha\beta}(r) = g_{\beta\alpha}(r)$.

Par analogie avec un corps monoatomique on définit des fonctions d'interférence partielles [13].

$$a_{\alpha\beta}(k) = 1 + n_o \int_o^\infty 4\pi r^2 \left[g_{\alpha\beta}(r) - 1\right] \frac{\sin kr}{kr}\, dr \qquad (5)$$

$$\text{d'où} \qquad g_{\alpha\beta}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 n_o r} \int_o^\infty \left[a_{\alpha\beta}(k) - 1\right] k \sin kr\, dk \qquad (6)$$

Le pouvoir diffusant s'écrit alors en reprenant l'équation (1)

$$I_N(k) = N \left\{m_A f_A^2 + m_B f_B^2 + m_A^2 f_A^2 \left[a_{AA}(k)-1\right] + m_B^2 f_B^2 \left[a_{BB}(k)-1\right] + 2 m_A m_B f_A f_B \left[a_{AB}(k)-1\right]\right\} \qquad (7)$$

Une seule expérience de diffraction donnant $I_N(k)$ ne permet pas d'atteindre les $a_{\alpha\beta}(k)$ ni donc les $g_{\alpha\beta}(r)$ en général.

Il faut pouvoir faire trois expériences différentes en faisant varier d'une expérience à l'autre l'un ou l'autre des facteurs de structures atomiques f_A, f_B. On sait que le facteur de structure atomique pour les rayons X est indépendant de la longueur d'onde ; il faut donc faire de la diffraction de neutrons. C'est ce qui a été fait par exemple pour un alliage Cu-Sn [14].

Dans notre cas, étant donné le petit volume des échantillons et les flux neutroniques dont on dispose actuellement, une telle expérience s'avère très difficile.

Nous sommes alors conduits à faire des approximations tenant compte du fait que dans le cas de $Pd_{80}Si_{20}$ nous avons :

$$\frac{f_{Pd}}{f_{Si}} \geq 3{,}75 \quad \text{et} \quad \frac{m_{Pd}}{m_{Si}} = 4$$

En toute rigueur le terme $\dfrac{f_{Pd}(k)}{f_{Si}(k)}$ qui est représenté sur la figure 2 dépend de $k = \dfrac{2\pi \sin\theta}{\lambda}$ mais aussi de l'état d'ionisation des atomes de Pd et de Si

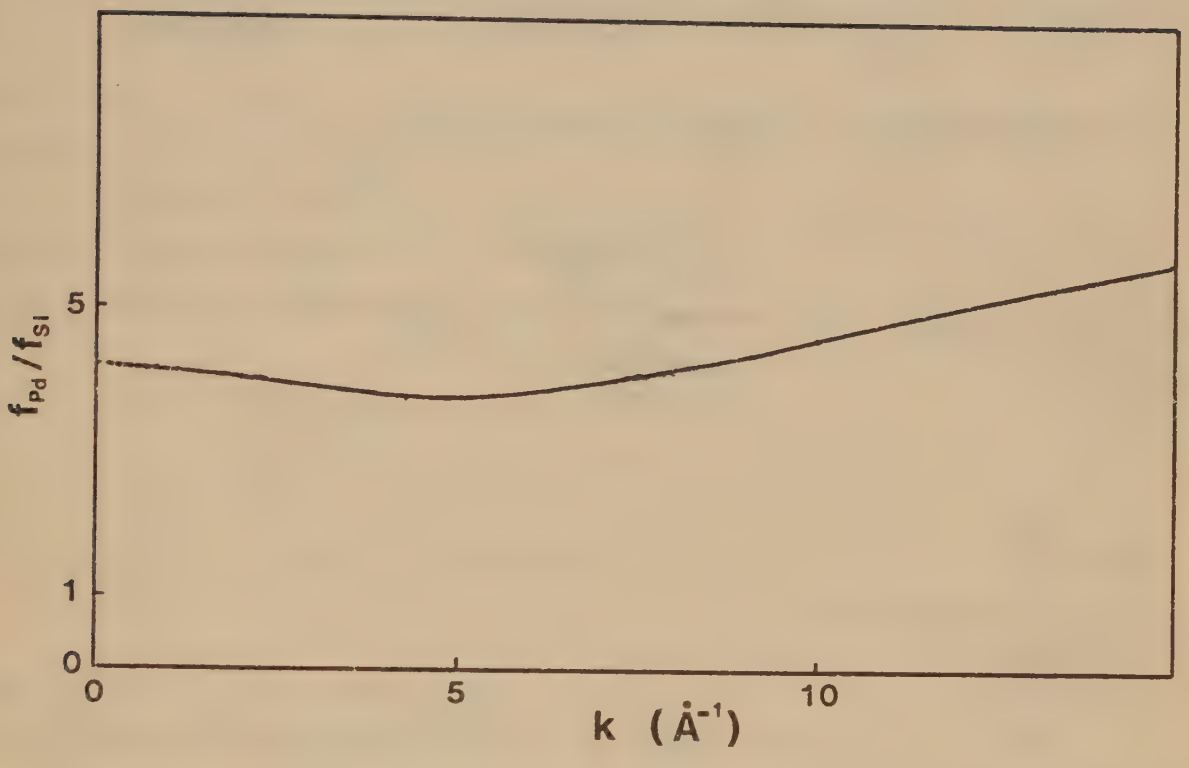


Figure 2 - Variations du rapport $\frac{f_{Pd}}{f_{Si}}$ avec le vecteur de diffusion k.

dans l'alliage. En réalité les différences ne se font sentir que pour $k < 1,2\ \mathring{A}^{-1}$ domaine qui pratiquement n'est pas utilisé. On voit alors (figure 2) que $\frac{f_{Pd}(k)}{f_{Si}(k)}$ passe par un minimum pour $k \simeq 4,8\ \mathring{A}^{-1}$ et ensuite augmente de façon monotone et pour $k = 15\ \mathring{A}^{-1}$ ce terme vaut 5,7.

L'équation (7) s'écrit encore :

$$\frac{I_N(k)}{N(m_A f_A^2 + m_B f_B^2)} = 1 + \frac{m_A}{1+\frac{m_B}{m_A}(\frac{f_B}{f_A})^2}[a_{AA}(k)-1] + \frac{\frac{m_B}{m_A}(f_B)^2}{1+\frac{m_B}{m_A}(\frac{f_B}{f_A})^2}[a_{BB}(k)-1] + \frac{2m_B(\frac{f_B}{f_A})}{1+\frac{m_B}{m_A}(\frac{f_B}{f_A})^2}[a_{AB}(k)-1]$$

Pour $Pd_{80}Si_{20}$ $\quad (\frac{f_{Si}}{f_{Pd}})^2 = \leq 0,071$

$$\frac{m_{Pd}}{1+\frac{m_{Si}}{m_{Pd}}(\frac{f_{Si}}{f_{Pd}})^2} \geq 0,786 \qquad \frac{m_{Si} \times \frac{m_{Si}}{m_{Pd}}(\frac{f_{Si}}{f_{Pd}})^2}{1+\frac{m_{Si}}{m_{Pd}}(\frac{f_{Si}}{f_{Pd}})^2} \leq 0,0035$$

et $$\frac{2m_{Si}\frac{f_{Si}}{f_{Pd}}}{1+\frac{m_{Si}}{m_{Pd}}(\frac{f_{Si}}{f_{Pd}})^2} \leq 0,105$$

Pour des corps ne présentant pas d'ordre à grande distance on sait par l'expérience que les fonctions d'interférence $a_{\alpha\beta}(k)$ varient de 0 à 3 ou 4 au maximum donc que $|a_{\alpha\beta}(k) - 1| \leq 3$. On ne commet donc qu'une erreur inférieure à 1°/o dans le pire des cas en négligeant le terme en $[a_{Si-Si}(k) - 1]$. Cette erreur rentre largement dans l'erreur expérimentale. En ce qui concerne le terme $[a_{Pd-Si}(k) - 1]$ il convient d'être plus prudent et de remarquer que l'erreur peut ne plus être négligeable. Ceci est bien conforme aux résultats de DIXMIER [8] qui a montré que dans un solide vitreux (Au-Si) l'arrangement des atomes de Si autour des atomes d'Au influait de manière sensible sur la fonction d'interférence. De plus il a montré que dans les alliages métalliques amorphes il régnait un ordre à courte distance : c'est dire que dans Au-Si un atome de Au par exemple s'entoure de voisins Si de façon analogue à celle de l'état cristallin.

Néanmoins dans une première approximation on a négligé le terme en

$[a_{Pd-Si} - 1]$. Alors on peut déduire de la mesure de $I_N(k)$ la fonction $g_{Pd-Pd}(r)$.

$$a(k) = \frac{I_N(k)}{N(0,8\, f_{Pd}^{\,2} + 0,2\, f_{Si}^{\,2})} = 1 + C(k)\; n_o \int_o^\infty 4\pi r^2 [g_{Pd\,Pd}(r) - 1] \frac{\sin kr}{kr}\, dr$$

où $C(k) = \dfrac{0,8}{1+0,25(\frac{f_{Si}}{f_{Pd}})^2} \geq 0,786$ et $C(k) \leq 0,8$

On en tire $$g_{Pd-Pd}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 n_o r} \int_o^\infty \frac{a(k) - 1}{C(k)}\, k \sin kr\, d\, k \qquad (8)$$

où l'on peut considérer $C(k)$ comme constant. On retrouve alors la formule monoatomique au facteur $C(k)$ près.

Une autre approximation consiste à supposer l'alliage totalement désordonné : le fait que les ions de Si et de Pd ont des diamètres très différents montre d'ailleurs la faiblesse de cette approximation. Dans ce cas nous avons :

$$\begin{cases} n_o\, g_{AB}(r) = n_o\, m_B\, g_A\,(r) \\ n_o\, g_{AA}(r) = n_o\, m_A\, g_A\,(r) \end{cases}$$

et

$$\begin{cases} n_o\, g_{BA}(r) = n_o\, m_A\, g_B\,(r) \\ n_o\, g_{BB}(r) = n_o\, m_B\, g_B\,(r) \end{cases}$$

Comme $g_{AB}(r) = g_{BA}(r)$ il vient $m_A\, g_B\,(r) = m_o\, g_A\,(r)$

et alors :

$$\frac{a_{AA} - 1}{m_A} = \frac{a_{AB} - 1}{m_B} = \frac{a_{BB} - 1}{\frac{m_B^2}{m_A}}$$

et $$\frac{a_{BB} - 1}{m_B^2} = \frac{a_{AA} - 1}{m_A^2}$$

L'équation (7) s'écrit :

$$I_N(k) = N[m_A f_A^{\,2} + m_B f_B^{\,2} + m_A^{\,2} f_A^{\,2}(a_{AA}-1) + m_B^{\,2} f_B^{\,2} \frac{m_B^2}{m_A^2}(a_{AA}-1) + 2 m_A m_B f_A f_B \frac{m_B}{m_A}(a_{AA}-1)]$$

$$= N[m_A f_A^{\,2} + m_B f_B^{\,2} + (a_{AA}-1)(m_A^{\,2} f_A + m_B^{\,2} f_B)^2 \frac{1}{m_A^2}]$$

d'où $$a(k) = 1 + [a_{AA}(k) - 1]\, m_A \frac{[1 + \frac{m_B^2}{m_A^2}(\frac{f_B}{f_A})^2]}{1 + \frac{m_B}{m_A}(\frac{f_B}{f_A})^2}$$

Pour Pd Si

$$0,8 \geq m_A \qquad \frac{\left[1 + \left(\frac{m_B}{m_A}\right)^2 \left(\frac{f_B}{f_A}\right)^2\right]^2}{1 + \frac{m_B}{m_A}\left(\frac{f_B}{f_A}\right)^2} = C_1(k) \geq 0,783$$

Là encore on en déduit :

$$g_{Pd-Pd}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 n_o r} \int_0^\infty \frac{a(k)-1}{C_1(k)} \, k \sin kr \, d\, k \qquad (9)$$

où l'on peut considérer $C_1(k)$ comme constant.

Mais on a de plus $g_{Pd-Si}(r) = 0,25 \; g_{Pd-Pd}(r)$

et $g_{Si-Si}(r) = 0,0625 \; g_{Pd-Pd}(r)$.

On constate donc que les deux approximations envisagées conduisent au même résultat pratiquement. On pouvait s'y attendre étant donné que considérer l'alliage comme parfaitement désordonné revient à attribuer au facteur de structure $a_{Pd-Si}(k)$ une valeur voisine de 1 donc revient à négliger le terme $0,105 \left[a_{Pd-Si}(k) - 1\right]$ devant le terme $0,786 \left[a_{Pd-Pd}(k) - 1\right]$.

La figure 3 montre la courbe a(k) obtenue pour l'alliage $Pd_{80}Si_{20}$ et la figure 4 montre la fonction de distribution de paire $g_{Pd-Pd}(r)$ correspondante dans l'approximation ci-dessus.

1.4.3 - Etude des échantillons recuits.

Les alliages Pd-Si avec un pourcentage atomique de Si compris entre 17 et 25 % trempés rapidement depuis l'état liquide sont amorphes jusqu'à des températures de l'ordre de 300°C.

L'alliage que nous avons utilisé a été préparé en fondant sous vide à 1 000 ou 1 100°C un mélange de Pd et de silicium en poudre. Nous avons ensuite cassé le lingot formé et prélevé en différents endroits des petites quantités d'alliages que nous avons trempés puis donnés à analyser. L'analyse a révélé une dispersion dans les pourcentages de silicium comprise entre 21 et 24 % atomique.

Un autre moyen est de fondre directement dans l'appareil les constituants préalablement pesés. Cette méthode a été peu utilisée car elle nécessite une analyse pour chaque échantillon pratiquement.

Nous avons fait sur le même échantillon initialement amorphe après trempe une série de recuits isochrones de 16h tous les 50°C. Après chaque recuit on fait un diagramme Debye et Scherrer sur le diffractomètre, le rayon-

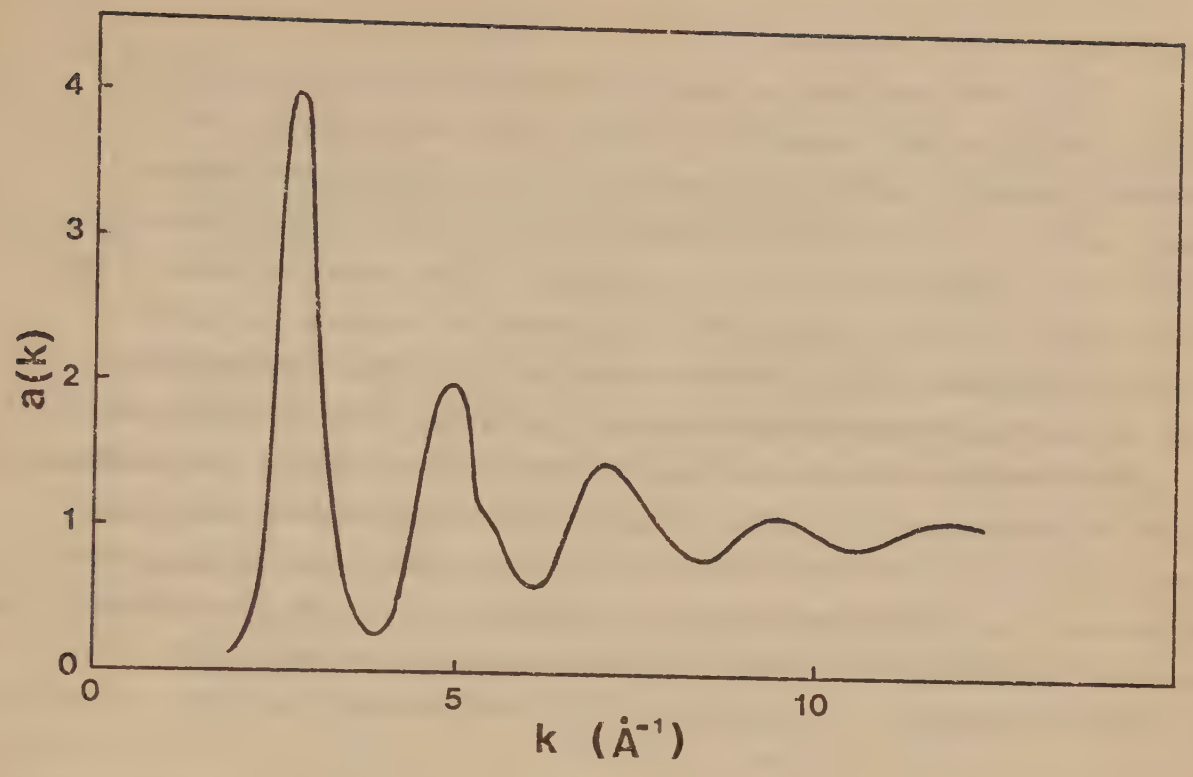


Figure 3 - Fonction d'interférence de l'alliage $Pd_{80}Si_{20}$ amorphe.

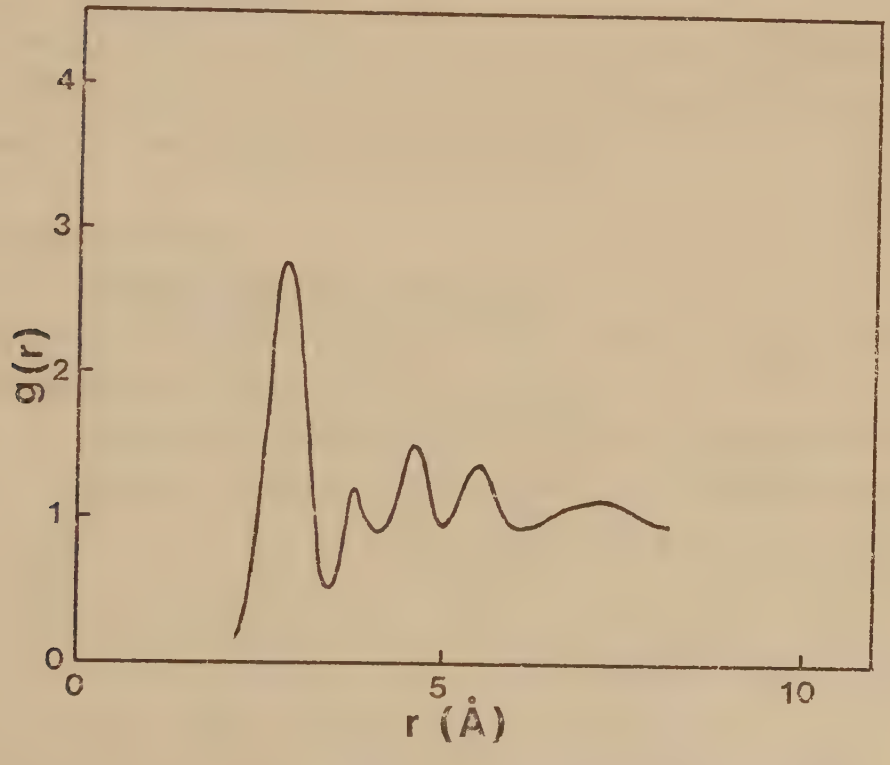


Figure 4 - Fonction de distribution de paire des atomes de palladium pour un alliage $Pd_{80}Si_{20}$ supposé totalement désordonné.

nement utilisé étant la raie Kα du Cu.

Dans ces conditions la phase amorphe existe encore seule jusqu'à 250°C. A partir de 300°C apparaît une phase cubique face centrée ayant un paramètre légèrement supérieure à celui de Pd tandis que la phase amorphe existe encore l'intensité du premier anneau diminuant. Nous pensons qu'il s'agit d'une solution solide Pd-Si qui précipite. Cette solution solide existe jusqu'à 500°C. A partir de 400-450°C le diagramme se complique. La phase amorphe a complètement disparu et les raies d'un ou de plusieurs composés Pd-Si de très basse symétrie apparaissent. A partir de 550°C, la phase cubique à faces centrées a disparu et parmi le grand nombre de raies des diagrammes on peut reconnaître celles de Pd_3Si, composé défini de structure orthorhombique a = 5,74 Å ; b = 7,56 Å et c = 5,26 Å. Les autres raies témoignent de la présence d'une autre phase complexe qui pourrait être Pd_9Si_2 qui semble avoir été identifiée par ailleurs comme étant également orthorhombique a = 7,42 Å ; b = 9,40 Å ; c = 9,05 Å [15]. (Voir figure 20b § 3.3.2).

Chapitre II

QUELQUES PROPRIETES DE Pd_{80} Si_{20} AMORPHE

Nous allons présenter des résultats concernant quelques grandeurs physiques mesurées sur Pd_{80} Si_{20} amorphe. Nous comparerons ces résultats aux mesures faites sur l'alliage cristallisé et d'une façon générale sur les métaux.

La comparaison des mesures faites sur l'alliage amorphe et sur l'alliage cristallin sont nécessaires dans la mesure où on espère caractériser un "taux d'amorphisation" au cours d'une irradiation de l'alliage cristallin par la mesure d'une grandeur physique particulière. Mais par ailleurs cette comparaison n'offre qu'un intérêt très limité étant donné que la comparaison porte sur d'une part un corps à caractère métallique monophasé (l'alliage amorphe) et d'autre part un corps à caractère métallique comportant deux phases complexes (l'alliage cristallin). Il semble plus intéressant de comparer Pd_{80} Si_{20} amorphe à des métaux purs cristallisés, des solutions solides métalliques ou à des métaux et alliages métalliques liquides.

Les grandeurs physiques que nous examinerons seront la résistivité, le coefficient de dilatation, le module de Young, le coefficient thermoélastique du module de Young et le coefficient d'élastorésistance.

II.1 - RESISTIVITE ELECTRIQUE.

II.1.1 - Courbes résistance température.

Les mesures de résistance sont faites à l'aide d'un pont de Kelvin dans un domaine de températures allant de 4,2 K à 1 100 K.

Pour les températures comprises entre 4,2 K et la température ordinaire on opère dans un cryostat au dessus d'un bain d'hélium ou d'azote liquide. La température est alors mesurée par une sonde de germanium pour $4,2\ K \leq T \leq 40\ K$, par un thermocouple cuivre constantan pour $40\ K \leq T \leq 300\ K$. Pour les températures supérieures à la température ordinaire on opère dans un four sous vide de pompe à diffusion d'huile (environ 10^{-6} torr) et la température est mesurée par un thermocouple chromel-alumel. Sondes de température et échantillon sont montés à l'intérieur d'un bloc de cuivre évidé de façon à avoir une bonne homogénéité de température (voir figure 5).

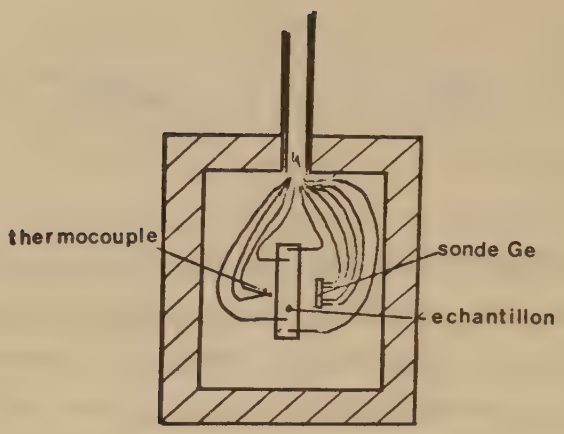


Figure 5 - Dispositif de mesure des résistivités.

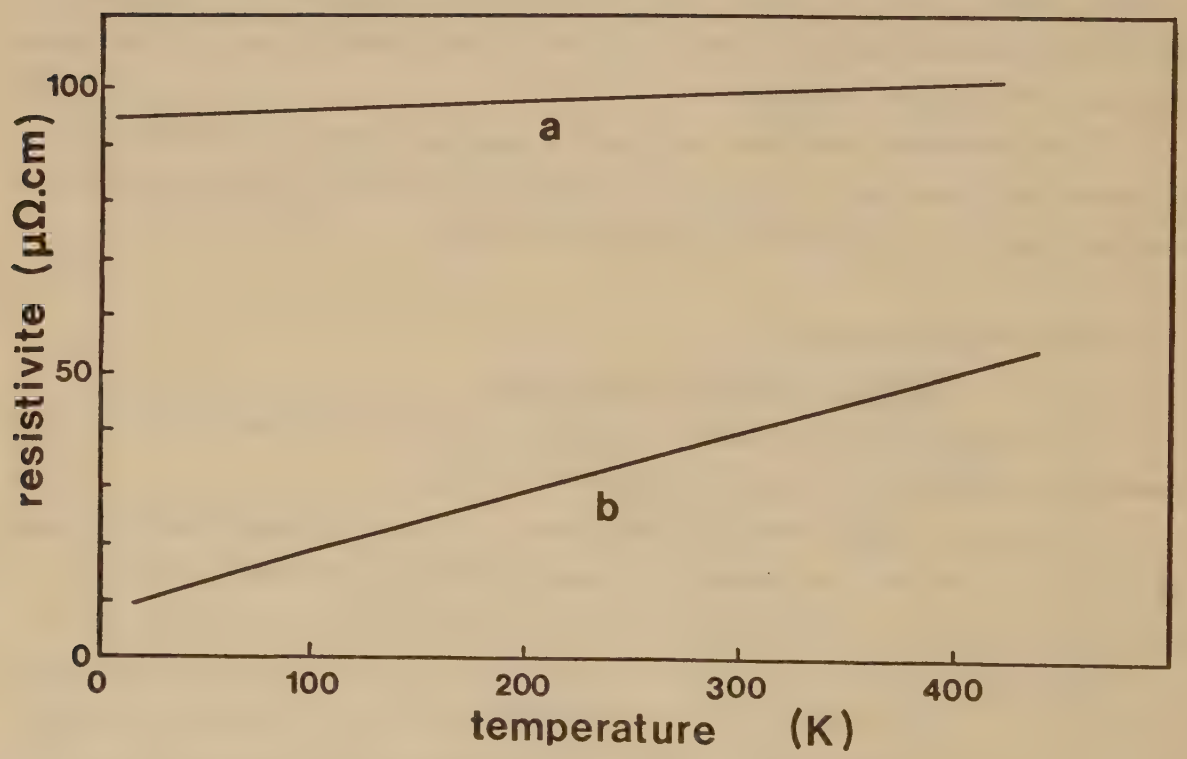


Figure 6 - Courbes résistivité-température d'un échantillon de Pd-Si :

a) amorphe,

b) cristallisé.

Les échantillons sont découpés à l'aide d'un emporte pièce dans une lame sortant de l'appareil de trempe rapide et dont l'état amorphe a été contrôlé par rayons X. Ces éprouvettes ont environ 1 cm de long, 1 mm de large et une épaisseur variable suivant les trempes (de 5 à 30 μ environ). On soude les quatre fils nécessaires aux mesures de résistance soit "par points" soit avec un alliage à bas point de fusion. Ces fils sont en platine ou en cuivre, ils ont un diamètre de 50 μ et sont reliés aux bornes du pont de Kelvin par des fils de cuivre de 1/10 mm de diamètre. Pour une éprouvette de 20 μ d'épaisseur la résistance à mesurer est typiquement de l'ordre de 0,5 Ω.

La courbe R(T) obtenue en mesurant R et T peut être décrite de manière réversible pour un échantillon amorphe à condition de ne pas dépasser la température de 350°C. En revanche dès que l'on dépasse cette température la structure de l'alliage change et la courbe R(T) également.

La figure 6a montre l'allure de la courbe résistance température d'un échantillon amorphe. Le même type de courbe peut être fait sur le même échantillon que l'on a fait cristalliser en le portant quelques heures près du point de fusion de l'alliage soit 800°C et refroidi lentement. Cette courbe est portée sur la même figure.

De ces courbes on peut déduire la résistivité de l'alliage dans l'un ou l'autre état. Toutefois les valeurs de la résistivité ainsi obtenues sont entachées d'une erreur importante. En effet, si la mesure des résistances se fait facilement avec une erreur relative de l'ordre de 5.10^{-5}, la mesure du facteur de forme de l'éprouvette $\frac{L}{l.t}$ est délicate (L est la longueur de l'échantillon entre prises de potentiel, l sa largeur et t son épaisseur). La largeur l = 1 mm est définie à 5/100 mm près car les éprouvettes, on l'a vu, sont découpées avec un emporte pièce soigneusement usiné ; la distance entre prises de potentiel L $\simeq$ 5 à 6 mm ne peut être mesurée à mieux que $\frac{1}{10}$ mm près, on se souvient en effet que les fils constituant ces prises de potentiel ont un diamètre de 50 μ ; enfin l'épaisseur t $\simeq$ 20 μ n'est constante qu'à $\pm$ 1 μ près de long de l'éprouvette et est mesurée à l'aide d'un comparateur dont la touche est en forme d'aiguille. La précision est de l'ordre de 0,5 μ. L'erreur relative sur le facteur de forme est donc de l'ordre de 15 %.

Il est donc difficile de comparer divers échantillons entre eux par la valeur absolue de leur résistivité à une température donnée (300 K ou 77 K par exemple). En revanche il est une grandeur que l'on peut mesurer avec plus de précision, c'est la pente de la courbe résistance-température (à pression constante bien évidemment).

On remarque en effet sur la figure 6a que la courbe R(T) de l'échantillon amorphe est une droite en particulier pour 77 K $\leq$ T $\leq$ 300 K . Dans ce domaine de température le coefficient de température β' de la résistance est défini par $R(T) = R_o (1 + \beta' T)$ d'où par mesure de R à deux températures T_1 et T_2

$$\beta' = \frac{\frac{R_{(T_1)}}{R_{(T_2)}} - 1}{T_1 - T_2 \frac{R_{(T_1)}}{R_{(T_2)}}}$$

pratiquement on choisit T_1 = 77 K et T_2 au voisinage de la température ordinaire. On trouve alors $\beta' \sim 10^{-4} K^{-1}$. Un calcul d'erreur conduit à $\left| \frac{\Delta\beta'}{\beta'} \right| \leq 5.10^{-3}$ à condition de mesurer T_2 à mieux que 1/10 K près.

Cette grandeur permettra bien de comparer différents échantillons.

II.1.2 - Résultats concernant les échantillons amorphes.

Comme cela a été signalé dans le précédent chapitre les échantillons obtenus ne sont pas tous identiques à cause de la méthode même de trempe. Ceci est particulièrement sensible sur les mesures de résistivité et plus encore sur la mesure de β'. On note une importante dispersion des résultats d'un échantillon à l'autre. Rappelons que les résultats que nous donnons ici sont relatifs à des échantillons qui,du point de vue des rayons X,sont amorphes.

Cette dispersion existe même quelquefois pour des éprouvettes tirées d'une même lame sortant de l'appareil de trempe et elle est trop importante pour que l'on puisse l'attribuer aux erreurs expérimentales.

Nous avons fait analyser la teneur globale en silicium d'échantillons de β' très différents. Ces analyses ont montré que tous les échantillons contenaient un pourcentage atomique de Si compris entre 22 et 23,5 at °/° et que l'on ne pouvait établir une corrélation entre cette teneur globale et le coefficient β'. Par ailleurs une analyse à la microsonde de Castaing montre qu'à l'échelle du micron les échantillons sont aussi homogènes.La figure 7 montre les amplitudes des signaux recueillis à la microsonde par deux spectromètres, l'un sur la longueur d'onde Lα du Pd et l'autre sur la Kα du Si, en fonction du déplacement de l'échantillon sous le faisceau électronique dont le diamètre est d'environ 1 μ au niveau de l'échantillon. D'autre part des pointés plus précis que cet enregistrement ont été faits sur une dizaine de points pris au hasard sur une éprouvette et donnent des concentrations en Si de 23,2 % avec une

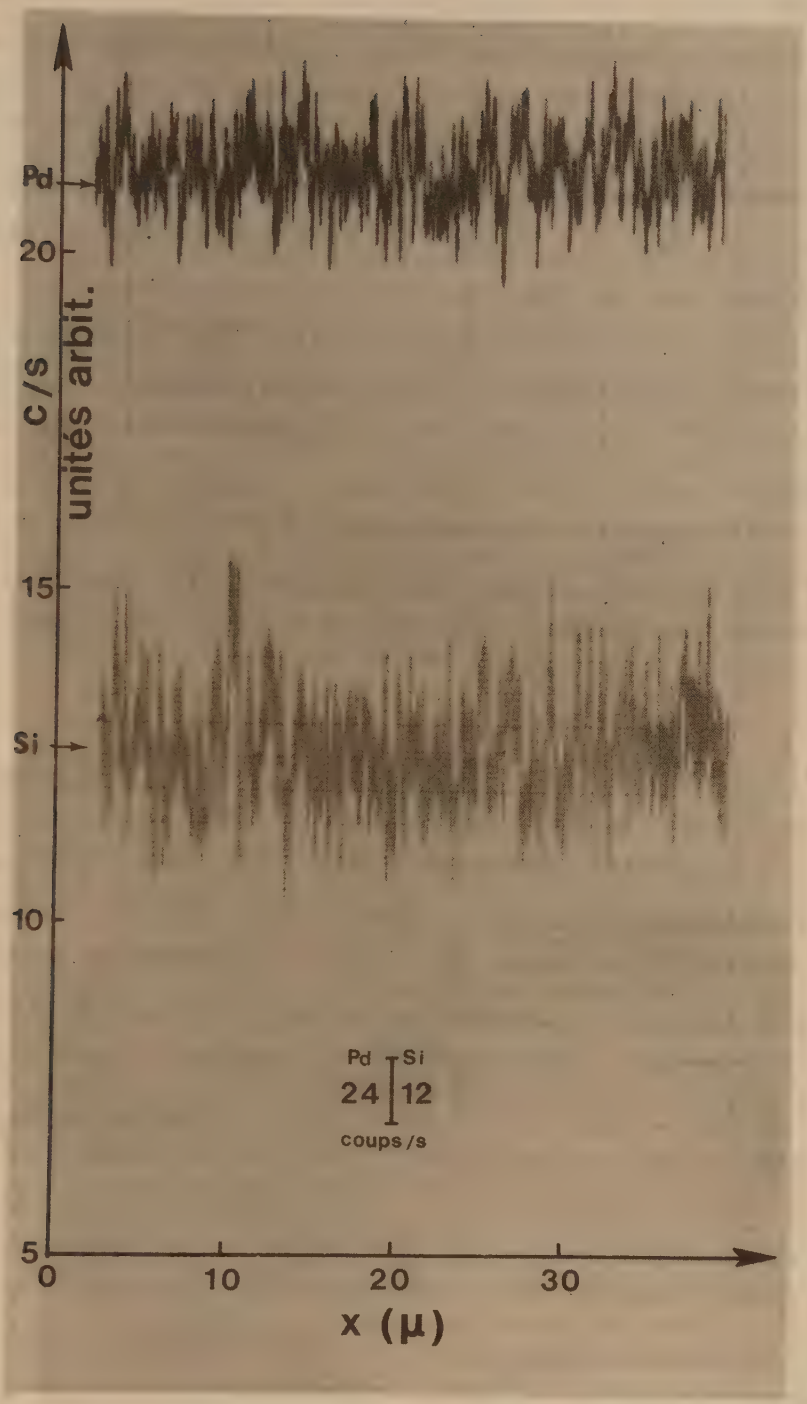


Figure 7 - Amplitude des signaux recueillis sur les spectomètres d'une microsonde de Castaing lors d'un balayage lent d'une éprouvette.

dispersion inférieure à 1 % . Il faut vraisemblablement attribuer la dispersion des valeurs de β' à des variations de l'ordre à courte distance.

Toutefois les valeurs de β' le plus souvent rencontrées sur un nombre d'échantillons de l'ordre de 80 sont centrées autour de la valeur relative à un échantillon typique pour lequel on a $\beta' = (9{,}36 \pm 0{,}05)\ 10^{-5}\ K^{-1}$ et $\rho = (87 \pm 15)$ μΩcm à la température ordinaire. Nous donnons ci-dessous un tableau regroupant les résultats relatifs à 8 échantillons afin de montrer la dispersion des résultats (tableau I à la fin de ce chapitre).

Il est à la fois équivalent et plus facile de caractériser un échantillon par le rapport de résistances à température ordinaire et à température de l'azote liquide $\frac{R_{300}}{R_{77}}$ que par β'. Pour l'échantillon pris comme référence ci-dessus, ce rapport est de $1{,}021 \pm 0{,}001$.

On constate que tant pour la valeur de β' que pour celle de ρ un échantillon amorphe est tout à fait comparable aux métaux liquides. La faible valeur de β' montre que l'effet de l'agitation thermique est faible devant l'effet du désordre à grande distance.

II.1.3 - Résultats concernant les échantillons cristallisés.

Sur un certain nombre d'échantillons amorphes nous avons effectué un recuit près de la température de fusion de l'alliage (800°C) pendant plusieurs heures, à la suite de quoi les mêmes mesures ont été faites. La dispersion des résultats est beaucoup moins grande que pour les échantillons amorphes, elle reste supérieure aux erreurs expérimentales. Cette fois cette dispersion peut s'expliquer par le fait que l'un a affaire à un corps biphasé.

Pour un échantillon typique on trouve $\beta' = (9{,}95 \pm 0{,}05)\ 10^{-3}\ K^{-1}$ et $\rho = (35 \pm 4)$ μΩcm à 25°C. Le coefficient β' est donc 100 fois plus élevé et se rapproche de la valeur de ce coefficient pour les métaux cristallins. La résistivité reste élevée bien qu'étant divisée par 3 à température ordinaire.

II.1.4 - Recristallisation.

Nous avons effectué une montée linéaire en température à la vitesse de 4°C/minute, tout en mesurant la résistance d'un échantillon initialement amorphe. La courbe obtenue est représentée sur la figure 8 . Cette courbe est en bon accord avec une courbe du même type effectuée par R.C. CREWDSON [16]. La vitesse de montée en température était dans ce travail, que nous ignorions alors, de 1,5°C/min. Sur cette courbe on voit jusqu'à 300°C une partie linéaire qui est la courbe résistance-température de l'échantillon amorphe puis à partir

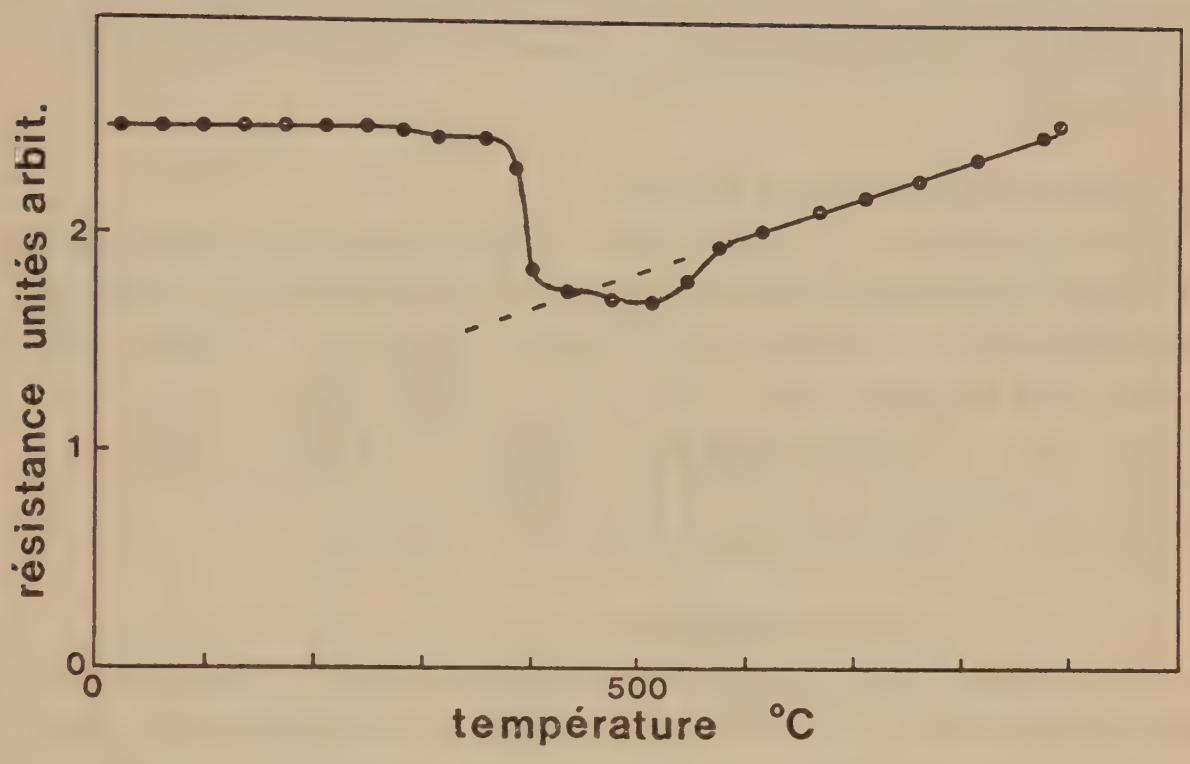


Figure 8 - Comportement de la résistance électrique d'un échantillon amorphe au cours d'une montée linéaire en température avec une vitesse de 1,5°C/minute.

de 360°C une diminution brutale de la résistance correspondant à la cristallisation. Cette partie de la courbe rattrape alors vers 560°C la courbe résistance-température de l'échantillon cristallisé en passant d'abord par un minimum vers 520°C se situant au dessous de la résistance de l'échantillon cristallin à cette température.

Ceci est vraisemblablement lié au fait que précisément les diagrammes de rayons X relatifs à des échantillons recuits au voisinage de cette température de 500°C révèlent la présence d'une phase cubique face centrée qui doit être une solution solide de Si dans Pd métallique. Cette phase doit avoir une résistivité inférieure aux résistivités des deux phases qui prennent naissance ensuite pour atteindre l'équilibre thermodynamique.

II.2 - COEFFICIENT DE DILATATION LINEAIRE.

On a vu que ρ et β' apparentaient l'alliage amorphe aux métaux liquides. S'il en était de même pour le coefficient de dilatation linéaire α qui pour les métaux liquides est de l'ordre de 10^{-4} K^{-1} (voir tableau I) il faudrait alors en tenir compte pour passer de β' coefficient de température de la résistance à β coefficient de température pour la résistivité. Nous avons donc mesuré ce coefficient de dilatation linéaire au voisinage de la température ordinaire sur des éprouvettes dont la géométrie est indiquée sur la figure 9 .

II.2.1 - Appareil de dilatométrie.

Le type d'échantillon étudié ne permet pas d'utiliser les dilatomètres classiques. Nous avons donc réalisé un appareil destiné à ces mesures qui permet de plus de mesurer des coefficients de dilatation sous contrainte [17]. Cet appareil est représenté sur la figure 10 .

Il comporte un bâti sur lequel est monté un mors fixe. Un mors mobile est relié par l'intermédiaire d'une tige au système de mesure des allongements. Ces deux parties, bâti et tige sont réalisées dans une même matière (invar) pour éviter les dilatations différentielles dues aux variations de températures extérieures. Le tout est mis sous vide.

II.2.1.1 - Montage de l'échantillon.

L'échantillon est pincé dans chaque mors sur lesquels on a collé du mica avec de l'araldite afin d'isoler électriquement et thermiquement l'échantillon du reste de l'appareil. Sur l'échantillon sont soudés par points quatre fils de platine pour les mesures de résistance électrique.

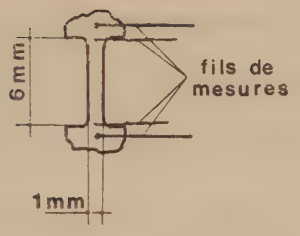


Figure 9 - Géométrie des éprouvettes pour l'appareil de dilatométrie.

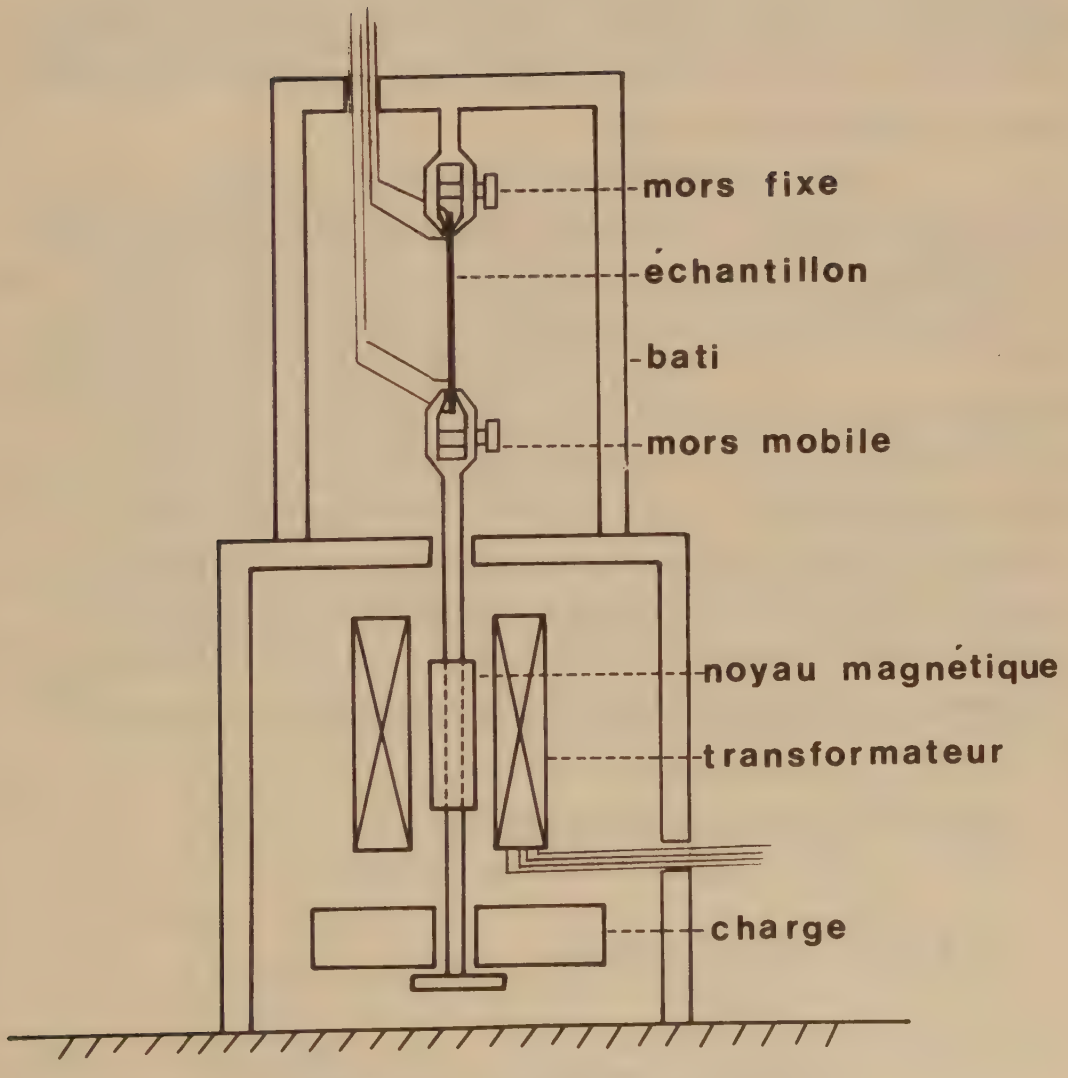


Figure 10 - Schéma de l'appareil de dilatométrie.

II.2.1.2 - Mesure des allongements.

Le capteur de déplacement est constitué d'un transformateur linéaire différentiel dans lequel se déplace un noyau de fer doux. Le primaire de la bobine est alimenté par une tension alternative de 1 V avec une fréquence de 5 000 Hz. Les deux enroulements secondaires sont montés en opposition. Le noyau magnétique, solidaire du mors mobile, fait varier en se déplaçant la tension de déséquilibre entre les deux enroulements secondaires. C'est cette tension qui constitue le signal proportionnel au déplacement, la constante de proportionnalité étant déterminée par un étalonnage préalable. Ce signal est amplifié, redressé et envoyé sur un enregistreur. On détecte alors aisément 5×10^{-2} μ .

II.2.1.3 - Chauffage.

Le chauffage de l'échantillon n'est pas réalisé par un four car le capteur de déplacement est très sensible aux variations de températures. Le rayonnement dû au four serait suffisant pour perturber les mesures d'allongement. L'échantillon seul est chauffé par effet Joule, le courant de chauffage étant régulé et ajustable de 0 à 10 A.

II.2.1.4 - Mesure de la température.

On trace au préalable une courbe résistance-température de l'échantillon par chauffage dans un four. La température de l'échantillon dans le dilatomètre est alors déterminée par mesure de sa résistance électrique sur un pont de Kelvin. Le chauffage étant réalisé par effet Joule, la température de l'échantillon n'est pas homogène sur toute sa longueur car il y a des fuites thermiques importantes aux deux extrémités. Toutefois on peut mesurer une élévation moyenne de température $< \theta >$. Au début d'une expérience l'échantillon a une température voisine de la température ordinaire, sa longueur est L_o, sa résistance électrique R_o, sa résistivité ρ_o. Désignant par θ l'élévation de température en un point de l'échantillon, par s la section de l'éprouvette, α le coefficient de dilatation linéaire et β le coefficient de température de la résistivité, on a :

$$R = \int_o^{L_o} \rho_o \, (1 + \beta \, \theta) \, \frac{dz}{s} \, (1 - \alpha \, \theta).$$

Soit

$$R = R_o \, [1 + (\beta - \alpha) < \theta >]$$

avec

$$< \theta > = \frac{1}{L_o} \int_o^{L_o} \theta \, (z) \, dz$$

les éprouvettes ayant une section constante.

De même

$$L = \int_0^{L_0} (1 + \alpha\,\theta)\, dz = L_0\,(1 + \alpha < \theta >).$$

Il est donc licite de mesurer L en fonction $< \theta >$, et de déterminer $< \theta >$ en mesurant R. Ceci suppose seulement que α et β soient constants dans le domaine de température considéré.

II.2.1.5 - Procédure de mesure.

On fait passer pendant un temps court (environ 1 minute) un certain courant I dans l'échantillon. Ce dernier grâce à sa faible inertie thermique et à son isolement s'échauffe quasi instantanément. On lit alors sur l'enregistreur la variation de longueur $L - L_0$ tandis que l'on mesure la résistance R sur le pont de Kelvin (figure 11).

II.2.1.6 - Mesures sous contrainte.

La tige reliant le mors mobile au système de mesure des allongements est prolongée de façon à pouvoir y accrocher une charge constituée de rondelles de plomb.

II.2.2 - Résultats.

La première opération consiste à déterminer le coefficient de température $\beta' = \beta - \alpha$ de la résistance de façon à mesurer $< \theta >$. Ce coefficient est déterminé comme ci-dessus, soit par une courbe résistance-température, soit par deux mesures de R, l'une à 300 K l'autre à 77 K.

On mesure alors l'allongement ΔL de l'éprouvette de longueur initiale L_0 en fonction de l'augmentation de résistance ΔR c'est-à-dire de $< \theta >$. La figure 12 donne $\frac{\Delta L}{L_0}$ en fonction de $< \theta >$ au voisinage de la température ordinaire. Cette courbe montre que le coefficient de dilatation linéaire α_0 sans contrainte est constant dans ce domaine de température et qu'il est de l'ordre de $2.10^{-5}\ K^{-1}$.

L'erreur sur la valeur absolue de α_0 est importante. La principale source d'erreur est, là encore, la mesure de la longueur L_0 de l'éprouvette. C'est la distance entre les points de pincement dans les mors qui doivent coïncider avec les points de sourdure des deux prises de potentiel ; $L_0 \neq 6 \pm 0{,}5$ mm soit une erreur relative de 5/60.

Evaluons l'erreur sur $< \theta >$: $\quad < \theta > = \frac{\Delta R}{R_0 \beta'}$

$$\left|\frac{\delta<\theta>}{<\theta>}\right| \leq \left|\frac{\delta R_0}{R_0}\right| + \left|\frac{\delta\beta'}{\beta'}\right| + \left|\frac{\delta\Delta R}{R_0\beta'<\theta>}\right| \simeq 5.10^{-5} + 5.10^{-3} + \frac{10^{-4}}{\beta'<\theta>}$$

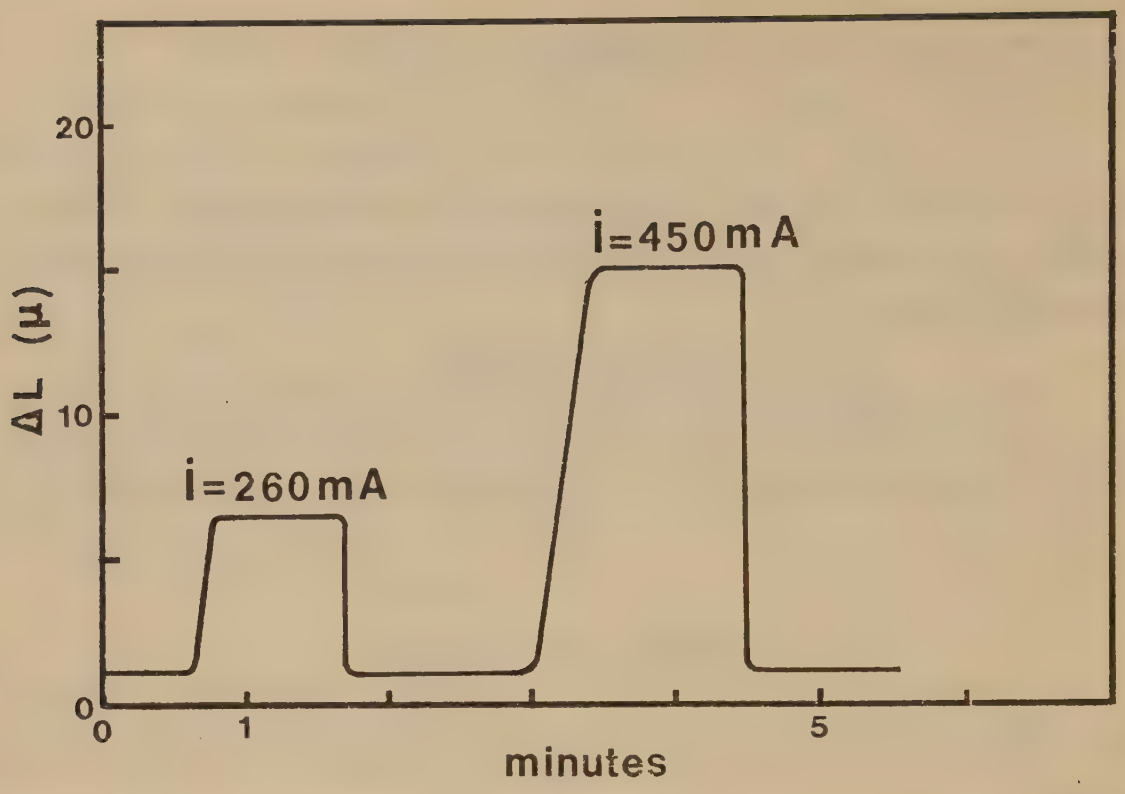


Figure 11 - Variation de la longueur d'une éprouvette lorsque l'on y fait passer des courants de 260 mA et 450 mA.

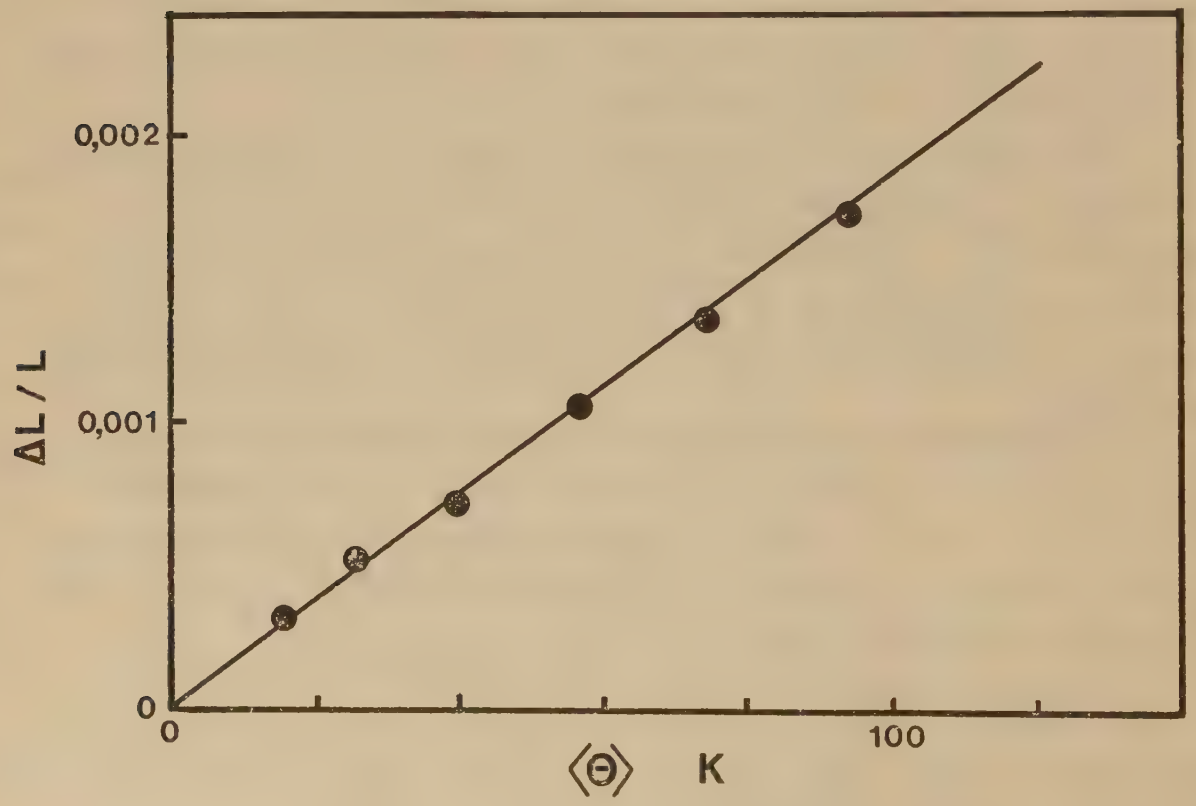


Figure 12 - $\frac{\Delta L}{L}$ en fonction de l'élévation moyenne de température $< \theta >$.

$\beta' \simeq 10^{-4}$ d'où $\left|\frac{\delta\langle\theta\rangle}{\langle\theta\rangle}\right| \leq 5.10^{-3} + \frac{1}{\langle\theta\rangle}$

$|\delta\langle\theta\rangle| \simeq 1 + 0{,}05 \langle\theta\rangle$.

Sur la figure 12 on voit que l'on obtient aisément $\langle\theta\rangle = 100$ K.

Alors $\left|\frac{\delta\langle\theta\rangle}{\langle\theta\rangle}\right| \leq 1{,}5\ °/°$.

Reste l'erreur sur ΔL : $|\delta\Delta L| \leq 5.10^{-2}\mu$ et avec $\alpha_o \simeq 10^{-5}\ K^{-1}$ $\langle\theta\rangle \simeq 100$ K et $L_o = 6$ mm, $\Delta L \simeq 6\ \mu$

donc $\left|\frac{\delta\Delta L}{\Delta L}\right| \leq \frac{5}{6}\ 10^{-2} \sim 1°/°$.

Finalement l'erreur globale sur $\alpha_o \simeq \frac{1}{\langle\theta\rangle} \cdot \frac{\Delta L}{L_o}$ est

$$\left|\frac{\delta\alpha_o}{\alpha_o}\right| \leq \frac{5}{60} + 0{,}015 + 0{,}010 \leq 11°/° .$$

Là encore les résultats sont dispersés comme pour β'. Le tableau I rend compte de cet dispersion.

II.2.3 - Coefficient de dilatation sous contrainte.

La même expérience a été faite sur des échantillons soumis à différentes tractions uniaxiales. En réalité pour étudier l'influence de la contrainte il faut utiliser d'une expérience à l'autre le même échantillon à cause de la dispersion des résultats. L'appareil de dilatométrie permet de charger l'éprouvette sans y toucher c'est-à-dire sans modifier la longueur L_o entre points de pincement dans les mors. Ainsi on mesure d'abord $\alpha(o)$ sans contrainte(en réalité l'échantillon supporte une charge de 10 g qui correspond au poids du mors mobile, de la tige et du noyau du capteur de déplacement, ce qui correspond à une contrainte de l'ordre de 0,6 kg/mm^2) ; puis $\alpha(\sigma)$ coefficient de dilatation sous contrainte en appliquant des poids différents tout en restant dans la limite élastique.

La figure 13 montre que $\alpha(\sigma)$ varie linéairement avec σ . Il reste à montrer que ces variations sont bien en dehors des erreurs expérimentales. En effet pour $\sigma = 100$ kg/mm^2, la variation relative de α n'est que de 7,5°/°. Nous allons voir que si $\alpha(\sigma)$ et $\alpha(o)$ sont des mesures qui chacunes sont entachées d'une grande erreur, en revanche la quantité $\frac{\alpha(\sigma) - \alpha(o)}{\alpha(o)}$ est connue avec une bonne précision.

La longueur initiale de l'éprouvette est L_o. Lors de l'application de la contrainte σ cette longueur devient $L'_o = L_o\ (1 + \varepsilon)$ avec $\varepsilon = \frac{\sigma}{Y}$, Y étant le module de Young (voir § II.3). L'élévation de température θ ou θ' provoque

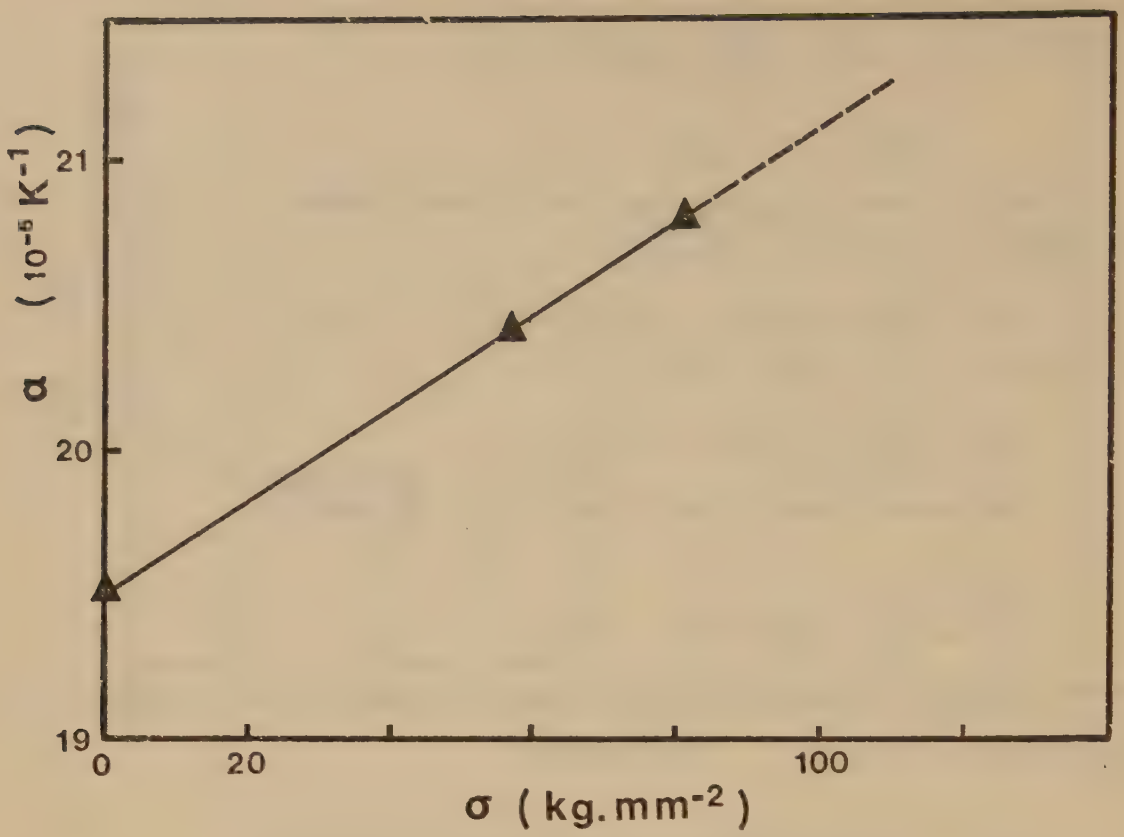


Figure 13 - Variations du coefficient de dilatation linéaire avec la contrainte appliquée.

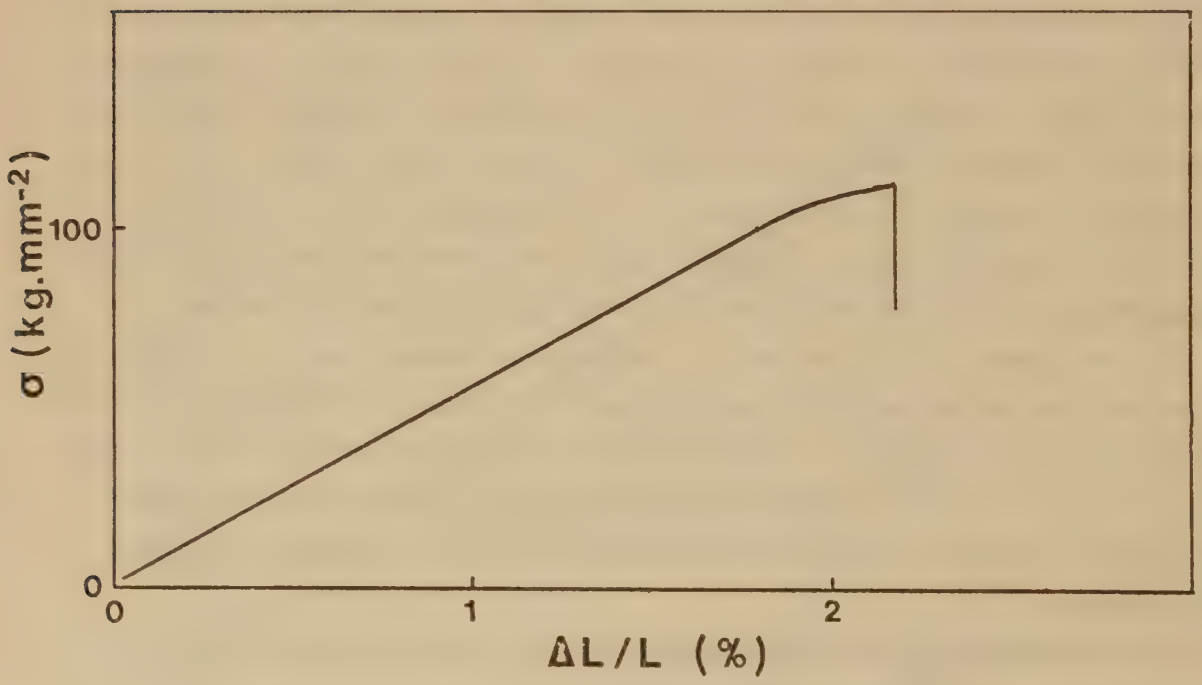


Figure 14 - Courbe de traction d'un échantillon amorphe.

l'allongement ΔL ou $\Delta L'$ et on a :

$$\frac{\alpha(\sigma) - \alpha(o)}{\alpha(o)} = \frac{\Delta L'}{\Delta L} \quad \frac{L_o}{L'_o} \quad \frac{\theta}{\theta'} - 1$$

$$\frac{\delta \left(\frac{\alpha(\sigma)-\alpha(o)}{\alpha(o)}\right)}{\frac{\alpha(\sigma)-\alpha(o)}{\alpha(o)}} = \frac{\delta\theta}{\theta} + \frac{\delta\theta'}{\theta'} + \frac{\delta\Delta L'}{\Delta L'} + \frac{\delta\Delta L}{\Delta L} + \frac{\delta L_o}{L_o} - \frac{\delta L_o'}{L_o(1+\varepsilon)}$$

$$= 1{,}5.10^{-2} + 1{,}5.10^{-2} + 10^{-2} + 10^{-2} - \frac{\delta\,\varepsilon}{1+\varepsilon}$$

et $\varepsilon = \frac{L_o'-L_o}{L_o}$ $\qquad \frac{\delta\,\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\delta(L_o'-L_o)}{L'_o-L_o} + \frac{\delta L_o}{L_o}$

$\delta\,(L'_o-L_o) = 5.10^{-2}\ \mu$

d'où $\delta\,\varepsilon = \frac{5.10^{-2}}{6.10^3} + \frac{5}{60}\,\varepsilon$ et $\frac{\delta\,\varepsilon}{1+\varepsilon} \simeq 10^{-5} + 0{,}085\,\varepsilon$

Comme $\varepsilon \leq 10^{-2}$, ce terme est négligeable et l'on a

$$\left|\frac{\delta\left(\frac{\alpha(\sigma)-\alpha(o)}{\alpha(o)}\right)}{\frac{\alpha(\sigma)-\alpha(o)}{\alpha(o)}}\right| \leq 5°/°$$

Par ailleurs la connaissance de σ est elle-même entachée d'une erreur essentiellement due à la mesure de la section s de l'éprouvette soit (cf § II.1.1) 10°/°.

L'erreur relative sur $\frac{1}{\sigma}\,\frac{\alpha(\sigma)-\alpha(o)}{\alpha(o)}$ est donc de 15°/°, et on a :

$$\frac{1}{\sigma}\,\frac{\alpha(\sigma)-\alpha(o)}{\alpha(o)} = (8{,}5 \pm 1{,}3)\ 10^{-4}\ kg^{-1}\ mm^2 \ .$$

Les variations de α avec σ sont donc significatives.

II.3 - MODULE DE YOUNG.

Des mesures précédentes on peut aisément déduire le module de Young $Y = \frac{\sigma}{\varepsilon}$. On trouve que $Y \simeq 6\,000\ kg/mm^2$ avec :

$$\left|\frac{\delta\,Y}{Y}\right| = \left|\frac{\delta\,\sigma}{\sigma}\right| + \left|\frac{\delta\,\varepsilon}{\varepsilon}\right| \simeq 0{,}1 + \frac{1}{\varepsilon}\,\frac{5.10^{-2}}{6.10^3} + \frac{5}{60} \simeq 18°/°$$

donc $Y = (5\,500 \pm 1\,000)\ kg/mm^2$ à température ordinaire.

Nous avons par ailleurs mesuré toujours à température ordinaire le module de Young à l'aide d'une machine Inströn. On trouve la même valeur de Y

entachée d'ailleurs de la même erreur. Là encore la dispersion des résultats est grande à cause de la nature même des échantillons mais aussi de la petite taille des éprouvettes et des difficultés d'ancrage dans les mors de la machine. La figure 14 montre une courbe de traction, la vitesse de traction était de 10^{-3}mm/s. Sur cette courbe on remarque un domaine non linéaire très étroit juste avant la rupture qui a lieu pour $\sigma \simeq 110$ kg/mm^2. Ce domaine n'est pas systèmatiquement observé sur tous les échantillons. Les charges à la rupture sont trouvées de l'ordre de 100 à 130 kg/mm^2.

Ces résultats sont à comparer aux résultats obtenus récemment sur le même alliage T. MASUMOTO et R. MADDIN [18] qui trouvent Y = 6 800 kg/mm^2, un domaine plastique assez étendu, une contrainte à la rupture de 136 kg/mm^2 mais une valeur de $-\frac{1}{Y}\frac{dY}{dT}$ à 300 K de 10^{-3} K^{-1} soit 10 fois plus que dans ce travail (voir § II.4). Signalons que ces auteurs ont travaillé sur des échantillons amorphes trempés avec un type d'appareil différent du nôtre mais que leurs mesures ont été faites sur une machine Inströn. Ces résultats sont à comparer également aux résultats de H.S. CHEN, H.J. LEAMY et M. BARMATZ [19] et H.S. CHEN et T.T. WANG [20] qui trouvent tantôt Y = 5 000 kg/mm^2 sur machine Inströn, tantôt 9 000 kg/mm^2 par une méthode de résonance. Mais dans ce dernier cas les échantillons amorphes ont été maintenus après trempe pendant 12 h. à 320°C !

II.4 - COEFFICIENT THERMOELASTIQUE DU MODULE DE YOUNG.

Au lieu de donner $\alpha(\sigma)$ comme ci-dessus il est équivalent de donner la courbe $\alpha(\varepsilon)$ où ε est toujours la déformation consécutive à l'application de la contrainte à température constante. La pente de la droite $\alpha(\varepsilon)$, $\frac{d\alpha}{d\varepsilon}$ va nous permettre de calculer le coefficient thermoélastique $-\frac{1}{Y}\frac{dY}{dT}$. En effet la longueur de l'éprouvette L (T,F) dépend de la température et de la force appliquée. En calculant de deux façons différentes L(T + dT, F + dF) on arrive facilement à la relation $\frac{d\alpha}{d\varepsilon} + 2\alpha = -\frac{1}{Y}\frac{dY}{dT}$

$$\frac{d\alpha}{d\varepsilon} = (1{,}06 \pm 0{,}17)\ 10^{-4}\ K^{-1}$$

d'où $$-\frac{1}{Y}\frac{dY}{dT} = (1{,}26 \pm 0{,}19)\ 10^{-4}\ K^{-1}.$$

Ce coefficient thermoélastique est tout à fait comparable pour l'alliage amorphe et pour les métaux ordinaires (voir tableau I).

II.5 - COEFFICIENTS D'ELASTORESISTANCE ET D'ELASTORESISTIVITE .

Le coefficient d'élastorésistance K' encore appelé coefficient de jauge est défini comme étant égal à la variation relative de résistance électrique rapportée à la déformation qui a provoqué cette déformation :

$$K' = \frac{1}{\varepsilon} \frac{R'_o - R_o}{R_o}$$

De la même façon on définit le coefficient d'élastorésistivité $K = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\Delta\rho}{\rho_o}$. On a évidemment $K' = K + 1 + 2\nu$ où ν est le module de Poisson.

Il est simple de mesurer K' sur notre appareil de dilatométrie. On trouve $K' = 1,7 \pm 0,2$.

Ceci montre que K doit être faible car si on prend un coefficient de Poisson de l'ordre de 0,3 on voit que $K' \neq 1 + 2\nu$ et que donc $K \neq 0$.

II.6 - DISCUSSION ET COMPARAISON AVEC LES RESULTATS OBTENUS DANS LES METAUX CRISTALLINS OU LIQUIDES.

Hormis la résistivité nous n'avons pas fait de mesures sur Pd_{80} Si_{20} cristallisé. En effet de telles mesures se révèlent extrèmement délicates étant donné la très grande fragilité des échantillons cristallisés et par ailleurs elles n'offriraient que peu d'intérêt les échantillons étant alors biphasés.

En revanche nous avons dressé un tableau comparatif avec des résultats trouvés dans la littérature sur les métaux liquides ou cristallisés.

On constate que la résistivité est de l'ordre de grandeur de celle des métaux liquides et que le coefficient de température est plus petit. Ceci montre que dans un tel solide le désordre à grande distance l'emporte largement devant l'agitation thermique en ce qui concerne la résistivité. Ceci est cohérent avec le fait qu'une déformation homogène ε qui peut atteindre 10^{-2} n'affecte guère la résistivité ($K \neq 0$).

En ce qui concerne le coefficient de dilatation et les propriétés mécaniques, l'alliage amorphe se comporte tout à fait comme un métal ordinaire ; notons toutefois qu'il est plus élastique que la plupart des métaux.

Dans tous les cas la dispersion des résultats montre que les propriétés d'un tel alliage sont très sensibles à des variations d'ordre local.

La caractérisation de l'état amorphe sera facile à l'aide de mesure de ρ ou mieux de β'. En effet les valeurs obtenues pour ces grandeurs dans l'état amorphe bien que dispersées sont notablement différentes de celles obtenus dans l'état cristallin ; rappelons que pour β' il y a deux ordres de grandeurs entre les deux états.

	ρ ($\mu\Omega$cm)	β' (K^{-1})	α_o (K^{-1})	Y (kg mm^{-2})	$-\frac{1}{Y}\frac{dY}{dT}$	K'
1	91,5	$7,51.10^{-5}$	$1,08.10^{-5}$	5300	$6,1.10^{-5}$	1,5
2	87,3	$1,01.10^{-4}$	$1,95.10^{-5}$	5450	$9,0.10^{-5}$	1,7
3	-	$1,69.10^{-4}$	$1,73.10^{-5}$	-	-	-
4	-	$1,89.10^{-4}$	$1,64.10^{-5}$	-	-	-
5	78,4	$2,08.10^{-4}$	$2,05.10^{-5}$	5050	$2,5.10^{-4}$	1,7
6	-	$2,55.10^{-4}$	$2,75.10^{-5}$	-	-	-
7	88,6	$9,36.10^{-5}$	-	-	-	-
8	84,4	$7,24.10^{-5}$	$1,06.10^{-5}$	-	-	-

- TABLEAU Ia -

Résultats concernant huit échantillons amorphes du point de vue des rayons X. On note la dispersion des mesures.

ρ : résistivité, β' : coefficient de température de la résistance,

α_o : coefficient de dilatation linéaire, Y : module de Young,

K' : coefficient d'élastorésistance.

	$Pd_{80}Si_{20}$ Amorphe	Hg		Ga		Pd	Cu	Fe
		Liquide	Solide	Liquide	Solide	Solide	Solide	Solide
ρ $\mu\Omega cm$	90 à 20°C	96 à 20°C	69 à T_F	26,8 à T_F	15 à 20°C	10,3 à 20°C	1,69 à 20°C	10 à 20°C
β (K^{-1})	1.10^{-4} à 20°C	$8,9.10^{-4}$ à 20°C	~ 50.10^{-4}	8.10^{-4} à T_F	40.10^{-4} à 20°C	$37,7.10^{-4}$ à 20°C	43.10^{-4} à 20°C	50.10^{-4} à 20°C
α (K^{-1})	2.10^{-5} à 20°C	18.10^{-5} à 20°C	3.10^{-5} à T_F	4.10^{-5} à T_F	$1,8.10^{-5}$ à T_F	$1,1.10^{-5}$ à 20°C	$1,7.10^{-5}$ à 20°C	$1,1.10^{-5}$ à 20°C
Y kg/mm^2	5500		-		-	11800	12000	20600
$-\frac{1}{Y}\frac{dY}{dT}$ (K^{-1})	$1,2.10^{-4}$		-		-	1.10^{-4}	3.10^{-4}	$2,6.10^{-4}$
K'	1,7		-		-	-	2,3	1,2

- TABLEAU Ib -

Valeurs comparées de la résistivité ρ, du coefficient de température de la résistivité β, du coefficient de dilatation linéaire α, du module de Young Y, du coefficient de température du module de Young $-\frac{1}{Y}\frac{dY}{dT}$ et du coefficient d'élastorésistance, pour $Pd_{80}Si_{20}$ amorphe et quelques métaux solides et liquides.

Chapitre III

AMORPHISATION PAR IRRADIATION

TECHNIQUES ET RESULTATS

Après avoir étudié l'état amorphe obtenu par trempe rapide depuis l'état liquide de l'alliage Pd_{80} Si_{20} nous allons voir que l'on peut obtenir ce même alliage dans un état vitreux en irradiant l'alliage cristallin.

Nous avons irradié avec différentes particules : neutrons rapides, particules α, fragments de fission de l'U^{235}.

3.1 - PARTICULES D'IRRADIATIONS.

3.1.1 - Neutrons.

Les irradiations aux neutrons sont faites dans le réacteur Triton de Fontenay-aux-Roses. La fluence de neutrons rapides reçue par un échantillon est mesurée par l'intermédiaire d'un moniteur de nickel de haute pureté placé à côté de l'échantillon irradié.

3.1.2 - Particules α.

Suivant les irradiations ces particules ont été obtenues de façons différentes.

3.1.2.1 - Sources Am^{241}.

Ces sources décrites par ailleurs [21] sont constitués d'une couche mince d'Am^{241} pris en sandwich entre deux feuilles d'or ou de palladium. Les particules α émises par ces sources ont une énergie voisine de 5 MeV. Le flux de particules α sortant de ces sources est déterminé en utilisant le procédé bien connu maintenant de l'enregistrement des particules α dans le nitrate de cellulose [22]. On dispose entre la source et le détecteur une feuille de 25 μ de makrofol servant à ralentir les particules α et à les rendre facilement révélables. Ce flux pour les sources utilisées était de 3.10^6 $\alpha/cm^2.s$.

3.1.2.2 - Sources Al-Li.

Ces sources sont constitués d'un feuillard de 1/10 mm d'épaisseur d'un alliage aluminium-lithium à 0,52 at °/° de Li enrichi à 95°/° en Li^6. Soumis à

l'irradiation pour les neutrons thermiques un tel alliage est le siège de la réaction :

$$^{6}_{3}Li + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{3}_{1}H.$$

Les particules α issues de cette réaction ont une énergie de 2 MeV et les tritons une énergie de 2,7 MeV. Dans ce cas l'irradiation n'est donc pas uniquement une irradiation avec particules α : il faut tenir compte également des tritons. La source de particules ici est une source épaisse en ce sens que son épaisseur est bien supérieure au parcours des particules émises. Des tables [23] donnent le parcours R en fonction de l'énergie des $^{4}_{2}He$ et $^{3}_{1}H$ dans l'aluminium (figure 15a). Du fait de l'épaisseur de la source les particules d'irradiation, c'est-à-dire celles qui sortent effectivement de cette source ont un spectre continu d'énergie entre 0 et l'énergie maximale (2 MeV ou 2,7 MeV suivant le type de particules) et une répartition spatiale non uniforme. En tenant compte de la courbe de la figure 15b représentant le taux de perte d'énergie $\frac{dE}{dR}$ des $^{4}_{2}He$ et $^{3}_{1}H$ dans l'aluminium, il est facile de montrer que le nombre de particules d'un type donné sortant par unité de surface de la source ayant une énergie comprise entre E et E + dE et faisant un angle compris entre θ et θ + dθ avec la normale est donné par :

$$n\ (E,\theta) = \frac{1}{2}\,\varphi\,\sin\theta\,\cos\theta\,.\,\frac{dR}{dE}\,.$$

φ étant le nombre de particules de ce type produit par unité de volume. Les figures 16a et b montrent l'allure des courbes n (E,θ). La quantité φ est déterminée dès lors que l'on connait le flux de neutrons thermiques donnant lieu à la réaction, la section efficace de Li^{6} pour cette réaction (945 barns), la concentration d'atomes de Li^{6}. Il suffit donc pour nos expériences de mesurer le flux de neutrons thermiques. Pour cela on dispose, à côté de l'échantillon à irradier, un moniteur d'aluminium-cobalt ou de cobalt pur. La relation entre φ et φ_n, flux de neutrons, est évidemment de la forme $\varphi = A\,\varphi_n$ et l'on a $A = 0{,}283\ cm^{-1}$. Le nombre total de particules d'un type émises par une telle source est donnée par :

$$\int_{0}^{E_{max}} dE \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{2}\,\varphi\,\sin\theta\,\cos\theta\,\frac{dR}{dE}\,d\theta = \frac{\varphi}{4}\,R_{max}$$

3.1.3 - Fragments de fission.

3.1.3.1 - Nature.

Rappelons que les fragments émis lors de la fission de U^{235} sont des particules lourdes et de grande énergie. Les figures 17 et 18 présentent la répartition en masse et en énergie de ces particules. On y distingue deux groupes de

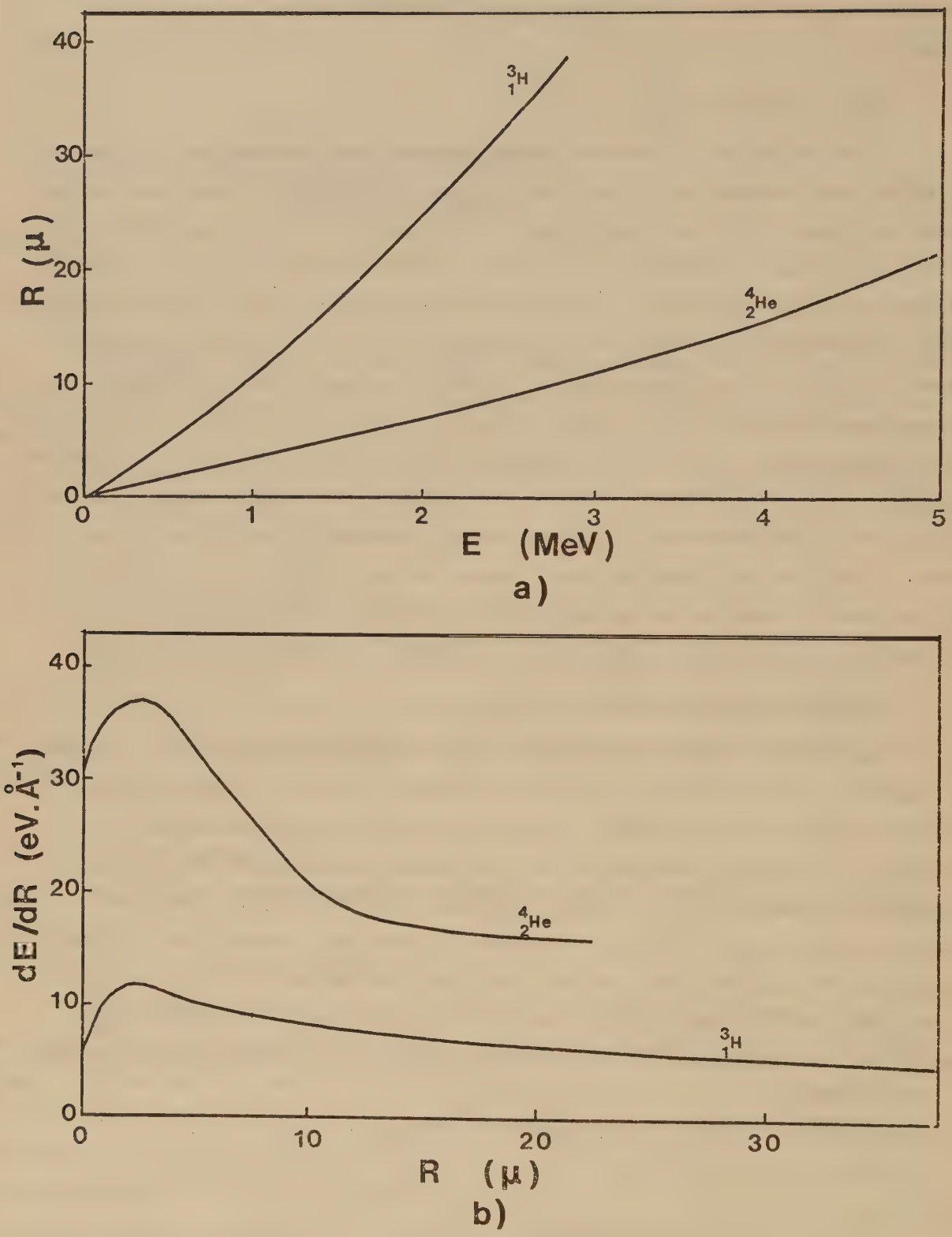


Figure 15 - a) Parcours de ^4_2He et ^3_1H en fonction de l'énergie dans l'aluminium.

b) Taux de perte d'énergie d'une particule α de 5 MeV et d'un triton de 2,7 MeV dans l'aluminium en fonction de la distance parcourue.

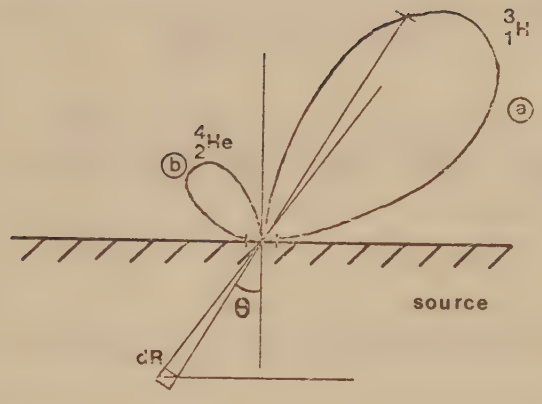


Figure 16 - Répartition angulaire de particules émises par une source épaisse.
a) $^{2}_{4}H_{e}$ de 2 MeV,
b) $^{1}_{3}H$ de 2,7 MeV.

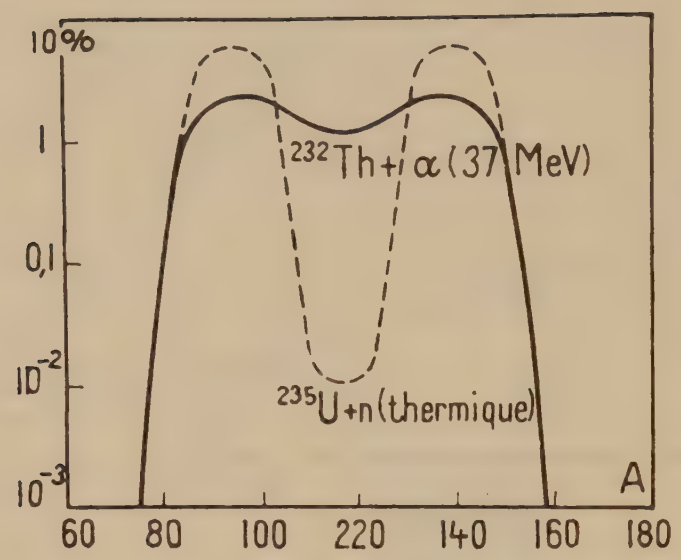


Figure 17 - Répartition en masse des fragments de fission de U^{235}.

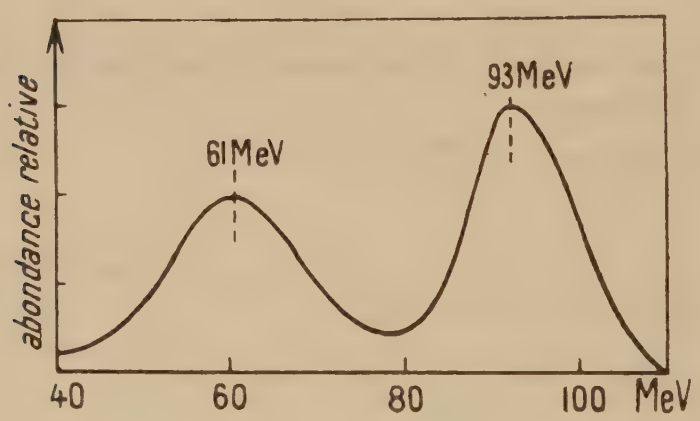


Figure 18 - Répartition en énergie des fragments de fission de U^{235}.

fragments : les fragments lourds dont l'énergie cinétique initiale est centrée sur 67 MeV dont la masse atomique est voisine de M = 139 et le numéro atomique Z = 54 (xenon), les fragments légers dont l'énergie cinétique initiale est centrée sur 95 MeV dont la masse atomique est voisine de M = 95 et le numéro atomique Z = 38 (strontium).

3.1.3.2 - Sources de fragments de fission.

Les sources sont constituées d'une couche mince (de l'ordre de 1000 Å) d'uranium enrichi à 90°/° en U^{235} obtenue par évaporation sous vide sur un support en acier inoxydable ou en aluminium. Ce dépôt d'uranium est protégé par un film mince d'or (environ 500 Å) obtenu également par évaporation sous vide. Afin de connaître le flux de particules émises par la source soumise à un certain flux de neutrons thermiques, il faut connaître ce flux de neutrons et l'épaisseur d'uranium déposé.

Le flux de neutrons thermiques est déterminé suivant les expériences soit comme au § 3.1.2.2 à l'aide d'un moniteur Al-2°/° Co, soit avec un détecteur du type "collectron" [24]. Dans ce dernier cas on mesure un courant électrique proportionnel au flux instantané de neutrons thermiques.

L'épaisseur d'uranium déposé,ou encore le nombre d'atomes fissiles par unité de surface de la source,est déterminé par une irradiation préalable à faible fluence d'un échantillon de mica en contact avec la source. On sait alors [25] que chaque fragment de fission laisse dans le mica une trace latente que l'on révèle par de l'acide fluorhydrique. Il suffit alors de compter le nombre de traces par unité de surface pour en déduire la quantité d'U^{235} déposé pourvu que l'on connaisse la fluence de neutrons dans cette préirradiation. Cette fluence devant être faible afin d'avoir des densités de traces raisonnables pour faire les comptages, le moniteur utilisé est soit de l'or soit du manganèse. Toutefois cette méthode étant lourde nous avons voulu éviter de la mettre en oeuvre à chaque expérience. Aussi avons nous utilisé la radioactivité α de l'uranium enrichi dont nous disposions. Comme au § 3.1.2.1 nous avons déterminé le flux de particules α émis par une source dont nous connaissions bien la quantité d'uranium déposé par la première méthode. Ceci nous a permis de déterminer pour toutes les autres sources cette quantité d'uranium par une mesure rapide qui ne nécessite pas une irradiation en pile. L'uranium enrichi utilisé est toujours issu du même lot et est tel que les sources minces émettent 0,90 α/cm^2.min. Å d'U enrichi à 90% en U^{235}, enregistrées sur le détecteur utilisé. Compte tenu de diverses erreurs venant de la mesure des flux neutroniques et des comptages de traces, le flux de fragments de fission ne peut être connu à mieux que 20% près.

3.1.4 - Détermination des flux neutroniques.

Nous avons vu que,suivant les irradiations,on disposait de différents moniteurs. On utilise suivant les cas les réactions (n,γ) de ^{52}Ni pour les neutrons rapides et les réactions (n,γ) de ^{59}Co, de ^{55}Mn et de ^{197}Au pour les neutrons thermiques. L'activité des moniteurs est mesurée soit par le Département des Radioéléments Artificiels de Saclay, soit au Département des Piles à Fontenay-aux-Roses, soit enfin par nos soins en comparant cette activité à l'activité de sources étalons pour les moniteurs au cobalt. L'erreur commise sur la mesure des flux neutroniques est comprise suivant le cas entre 5 et 10°/°.

Le "collectron" lui utilise la réaction (n,β) de l'argent. Il nécessite un étalonnage dans un flux connu mesuré avec un moniteur de cobalt par exemple. On a alors une relation linéaire entre la tension lue aux bornes d'une résistance élevée (~1 M Ω) et le flux neutronique. Là encore l'erreur due essentiellement à l'étalonnage est de l'ordre de 5°/°.

Toutes nos irradiations ont été faites dans la pile piscine Triton de Fontenay-aux-Roses.

Les flux neutroniques étaient typiquement compris entre 10^{12} et 10^{13} nth/cm^{2}s.

3.2 - ECHANTILLONS.

Les échantillons à irradier sont préparés à partir d'échantillons trempés. On choisit parmi des échantillons trempés rapidement depuis l'état liquide ceux qui ont une épaisseur convenable, comprise, suivant les cas, entre 2 ou 3 μ et 20 μ, et qui sont amorphes du point de vue des rayons X ou de la résistivité. On a alors un état amorphe de référence. On recuit ces échantillons sous vide vers 750-800°C pendant quelques heures. Les échantillons cristallins ainsi obtenus se présentent sous forme de lames que l'on peut irradier sur une ou sur les deux faces.

3.3 - IRRADIATIONS A TEMPERATURE ORDINAIRE.

3.3.1 - Particules α.

Nous avons irradié un échantillon cristallin sur ses deux faces avec les particules α émises par deux sources identiques d'Am^{241}. Les sources étaient éloignées de l'échantillon de 1 mm environ pour l'isoler électriquement et permettre de faire des mesures de résistivité électrique. L'irradiation a eu lieu sous vide et à la température du laboratoire. Afin d'éliminer les variations de résistivité dues aux variations de température un échantillon témoin était placé à côté de l'échantillon irradié et servait d'étalon.

Ainsi nous avons pu mesurer la variation relative de résistivité en fonc-

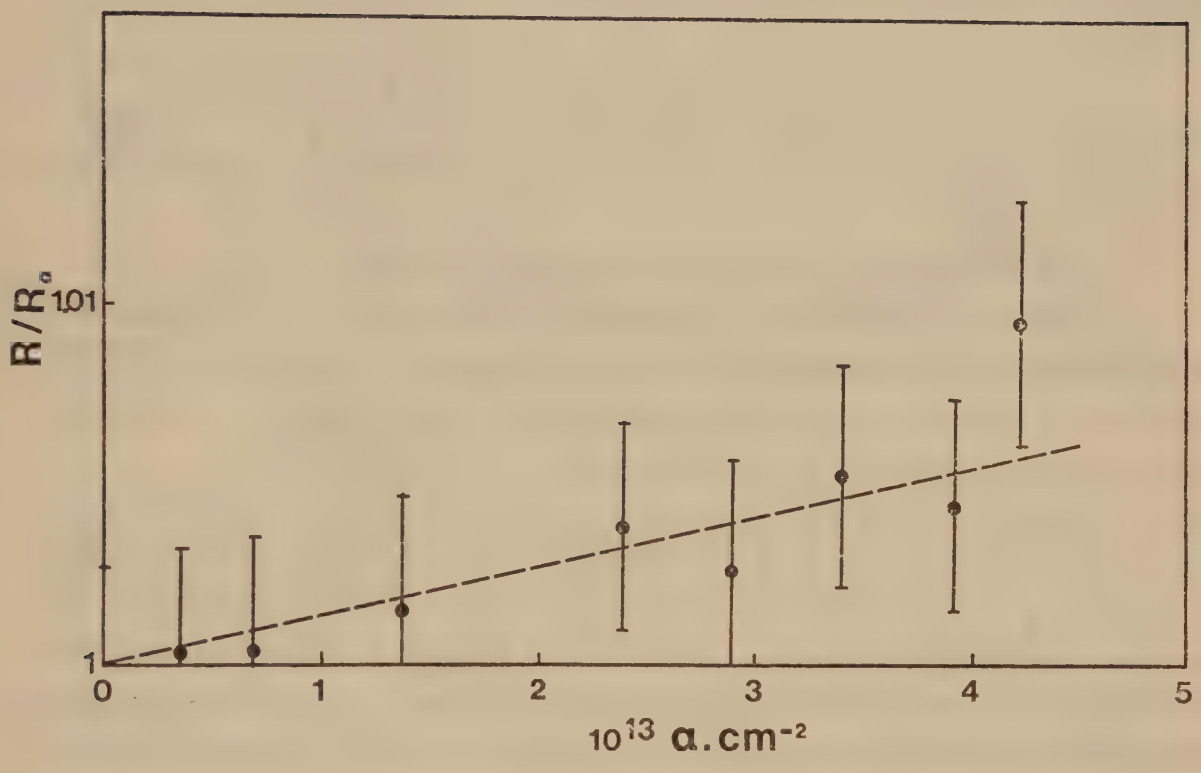


Figure 19 - Evolution de la résistance au cours de l'irradiation aux particules α de 5 MeV à température ordinaire d'un échantillon cristallin de $Pd_{80}Si_{20}$.

tion de la fluence de particules α. On constate sur la figure 19 que cette variation est très faible et à peine supérieure aux erreurs expérimentales même pour une fluence de 10^{13} α/cm^2. Ce comportement est très différent lorsque l'on remplace les particules α par des fragments de fission (voir plus loin).

Afin de reprendre cette expérience et d'obtenir des fluences plus élevées nous avons irradié des échantillons cristallins avec les particules α venant de la réaction n,α du Li^6. Ces échantillons ont été examinés aux rayons X et nous n'avons aucun changement dans le diagramme même pour des flux de l'ordre de 2.10^{15} α/cm^2.

La conclusion de ces expériences est donc que les particules α ne permettent pas d'amorphiser l'alliage cristallin du moins pour les flux aisément accessibles c'est-à-dire environ 10^{15} α/cm^2. Nous reviendrons sur ce point plus loin (page 95).

3.3.2 - Fragments de fission et neutrons rapides.

Nous avons d'abord mis en évidence l'amorphisation, par les fragments de fission, de l'alliage Pd-Si cristallin et ceci par les diagrammes de rayons X [26]. Pour cela des échantillons ayant une épaisseur de l'ordre 20 à 30 μ c'est-à-dire bien supérieure à la portée des fragments dans l'alliage qui n'est jamais supérieure à 10 μ (voir page 66), sont mis en contact sur une face avec un dépôt d'uranium. Le tout est disposé dans un conteneur d'aluminium sous une pression de 1 kg/cm^2 d'hélium et soumis à diverses fluences successives de neutrons thermiques à température ordinaire. En réalité la température atteinte sur l'échantillon est de l'ordre de 100°C. Après chaque irradiation on effectue des diagrammes de rayons X (cf chap.I) sur les deux faces de l'échantillon. La face qui n'était pas en contact avec l'uranium et qui donc n'était soumise qu'à l'irradiation des neutrons rapides donnent lieu à des diagrammes qui n'évoluent pas,même pour des flux atteignant 4.10^{17} n.rap./cm^2. Il est utile de rappeler ici que les rayons X ne "voient" qu'une profondeur de quelques microns de l'échantillon.

En revanche les diagrammes effectués sur la face qui était au contact de l'uranium évoluent au cours de l'irradiation comme le montre la figure 20 . On voit sur cette figure que les raies des phases cristallines disparaissent peu à peu, tandis que les anneaux caractéristiques de la phase amorphe apparaissent. Il y a coexistence des phases cristallines et de la phase amorphe. Cette remarque permet d'attribuer à chaque fragment de fission un "volume d'amorphisation".

Nous avons tracé sur la figure 21 l'intensité du maximum du premier anneau de la phase amorphe en fonction de la fluence. Bien sûr la mesure de cette intensité est entachée d'une erreur importante surtout pour une fluence faible.

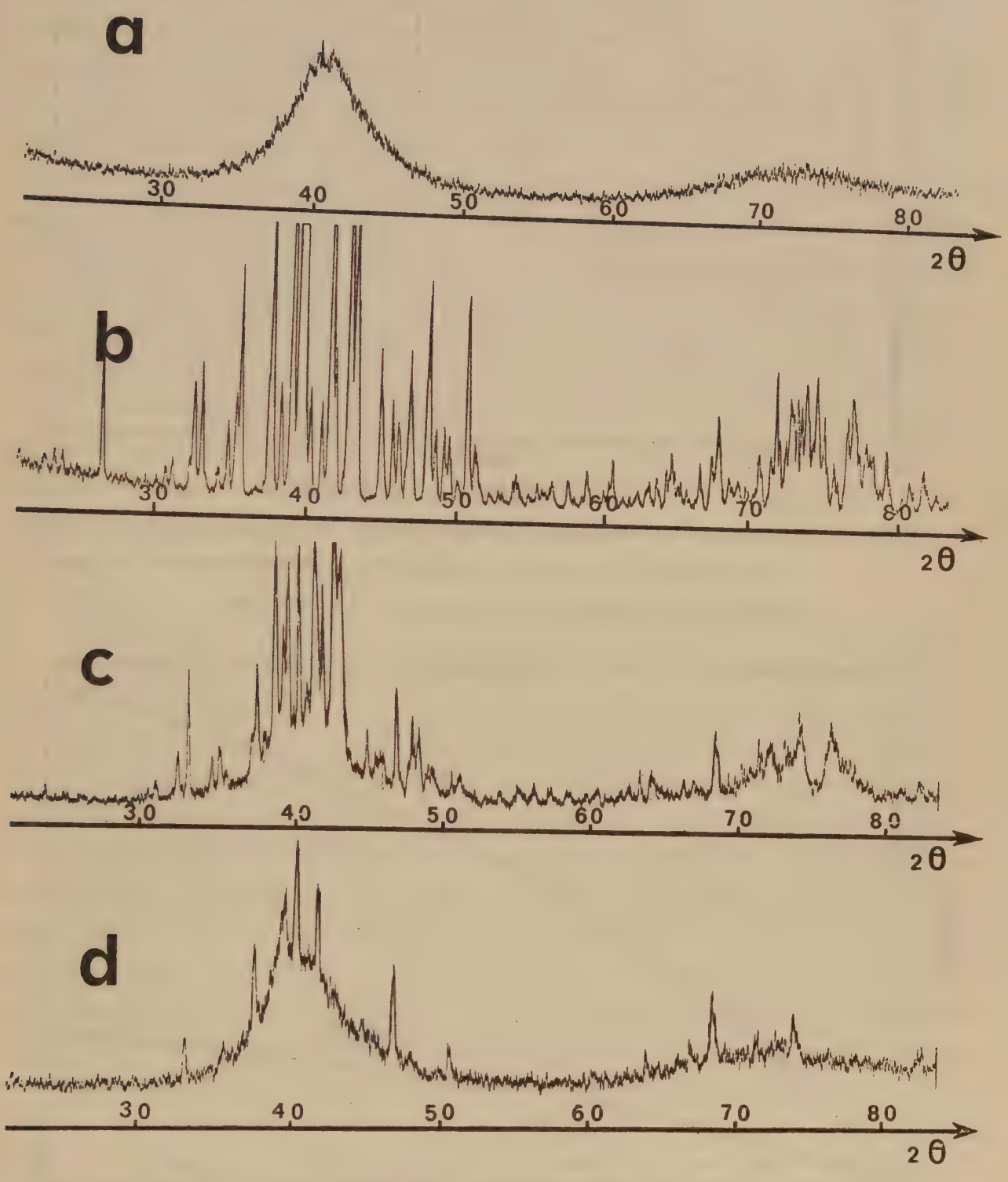


Figure 20 - Evolution des diagrammes de rayons X pour $Pd_{80}Si_{20}$ cristallin irradié aux fragments de fission à température ordinaire.

a) amorphe par trempe

b) recuit 40 h. à 800°C

c) irradié à une fluence de $1,8.10^{13}$ f.f./cm^2

d) irradié à une fluence de $5,6.10^{14}$ f.f./cm^2

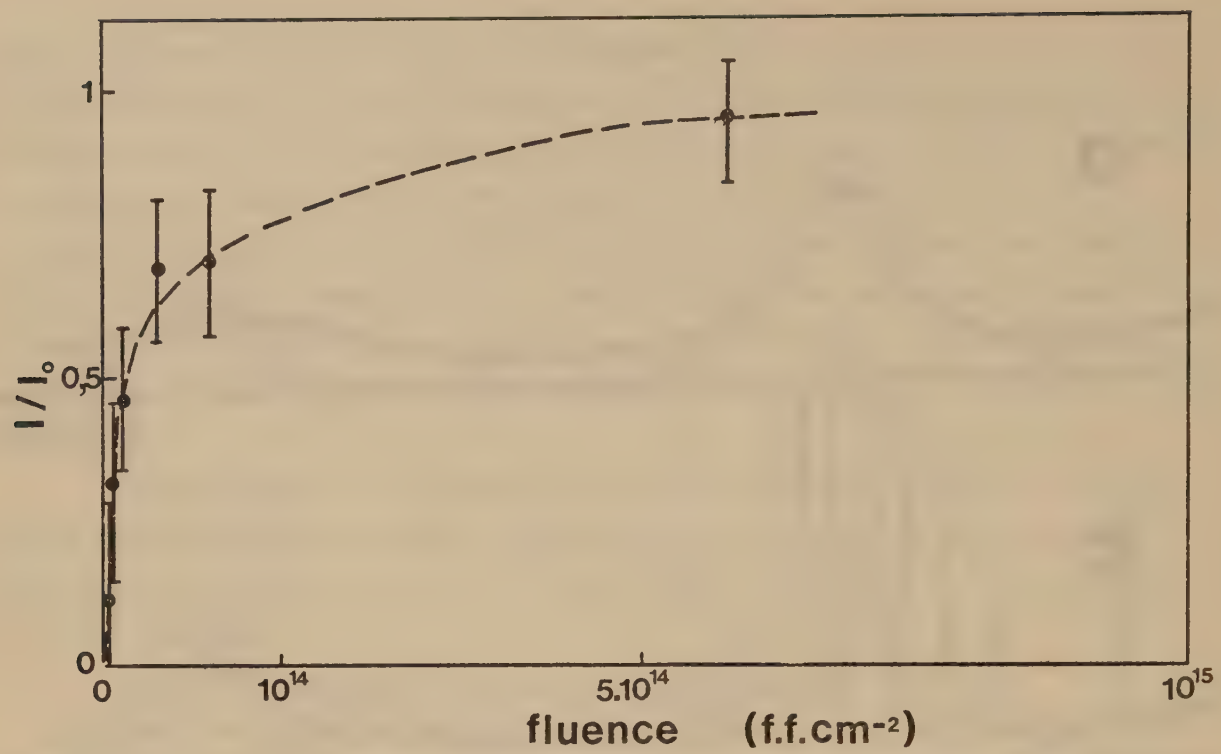


Figure 21 - Intensité du maximum du premier anneau de la phase amorphe sur les diagrammes de rayons X, rapportée à l'intensité de la phase amorphe par trempe I_o, au cours de l'irradiation.

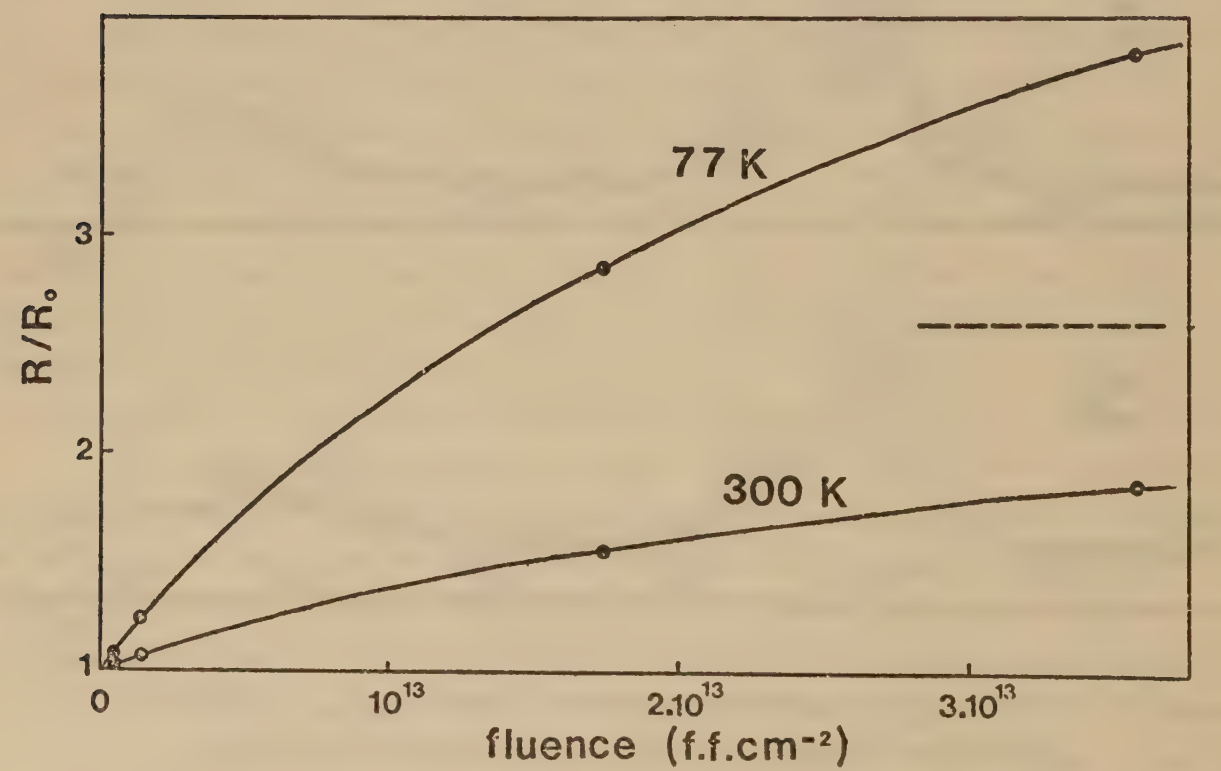


Figure 22 - Valeurs de $\frac{R}{R_o}$ en fonction de la fluence de fragments de fission pour un échantillon irradié à température ordinaire. Les mesures sont faites à 300 K et 77 K.

En effet il faut d'une part séparer graphiquement l'anneau de la phase amorphe des raies des phases cristallines (figure 20c) et d'autre part soustraire de l'intensité ainsi déterminée l'intensité incohérente diffusée (de la même façon qu'au chapitre I) ainsi que le bruit de fond introduit par la radioactivité résiduelle de l'échantillon irradié. On a pu rendre ce bruit de fond très faible grâce à un discriminateur d'énergie des implusions délivrées par le scintillateur.

Nous avons cherché à analyser la courbe de diffusion des rayons X de l'état amorphe obtenu ainsi par irradiation. Compte-tenu des erreurs de mesure on peut dire que cette courbe est pratiquement superposable à la courbe obtenue pour l'état amorphe après trempe rapide depuis l'état liquide. C'est-à-dire que pour les rayons X l'état amorphe par irradiation est le même que l'état amorphe par trempe. Nous verrons qu'en ce qui concerne la résistivité il n'en est pas toujours de même.

Des échantillons d'environ 10 μ d'épaisseur, dont les deux faces étaient en contact avec une couche mince d'uranium, ont été irradiés dans les mêmes conditions que ci-dessus. Ces échantillons étaient munis de fils de mesure pour la résistivité que l'on a mesurée après chaque irradiation successive à 300 K et à 77 K. La figure 22 montre les résultats obtenus.

Dans une autre expérience nous avons mesuré la résistivité d'échantillons au cours de l'irradiation. Ces échantillons étaient au nombre de trois, d'épaisseurs différentes 5 μ, 7,5 μ et 8,4 μ. Ils étaient recouverts sur leurs deux faces d'une couche de 1300 Å d'uranium enrichi à 90°/° en U^{235}. Ils étaient disposés dans une capsule en aluminium que l'on voit sur la figure 23 . Les fils de mesure sortent de la capsule par un capillaire en acier inoxydable. La capsule est descendue alors dans un tube en aluminium qui peut aller près du coeur du réacteur. Afin d'éviter un échauffement intempestif des échantillons, on a introduit de l'hélium gazeux sous une pression de 2 bars entre le tube et la capsule. La température dans cette dernière est lue grâce à un thermocouple cuivre constantan. Sauf pendant les premières minutes de l'irradiation où elle est passée de 25°C à 110°C, la température pendant le reste de l'expérience est restée stable à 5°C près et égale à 109°C.

Dans ce genre d'expérience on ne peut mesurer la résistivité avec un pont de Kelvin à cause de la longueur des câbles de mesure. Il est plus simple de mesurer la tension aux bornes de l'échantillon traversé par un courant stabilisé de 10 mA. Nous avons ainsi enregistré au moyen d'une chaine d'acquisition numérique les mesures de résistance de nos échantillons en fonction du temps d'irradiation et donc , connaissant par ailleurs le flux instantané de neutrons thermiques grâce au "collectron", en fonction de la fluence Φ. La figure 24 donne les courbes obte-

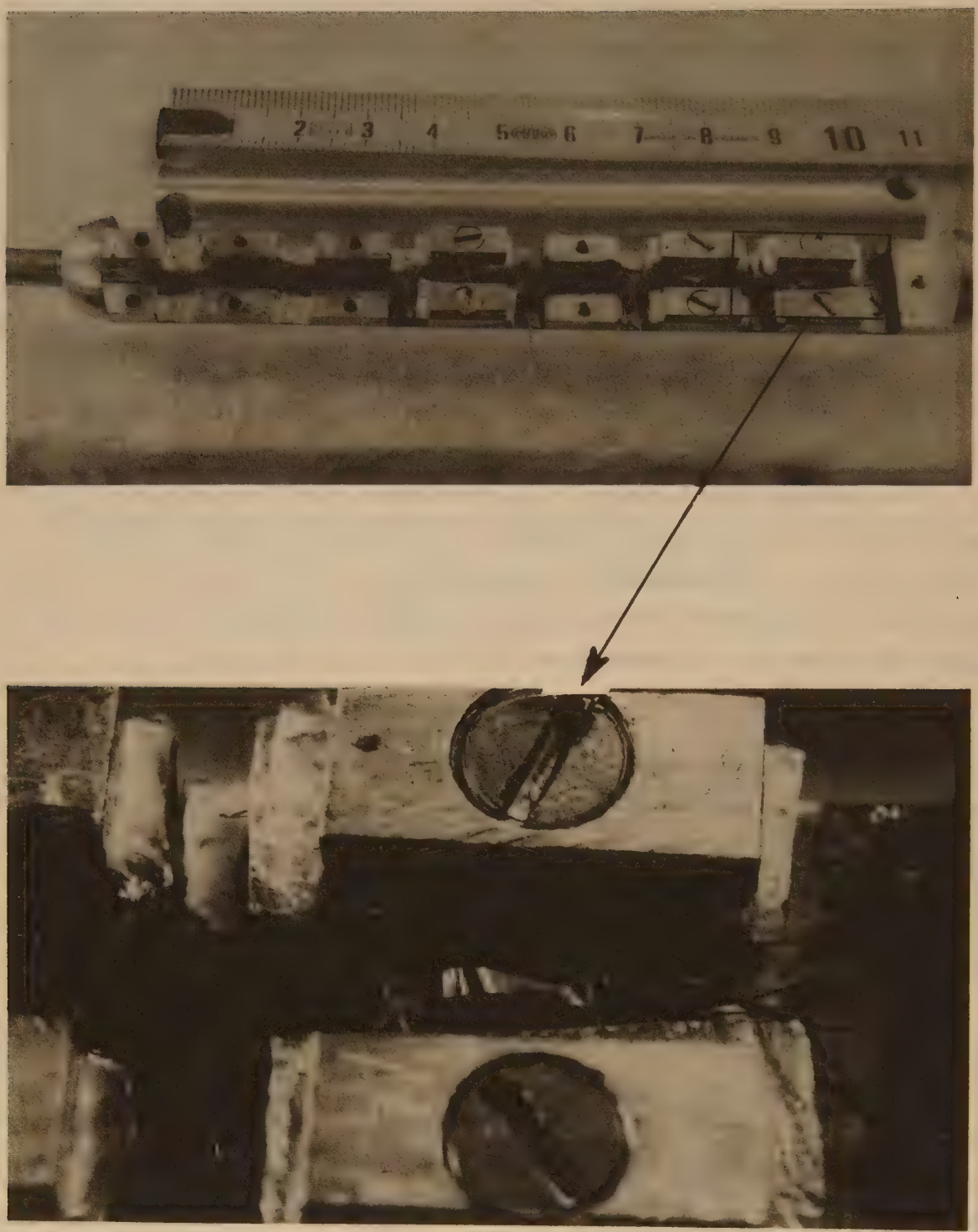


Figure 23 - Capsule d'irradiation en flux isotrope.

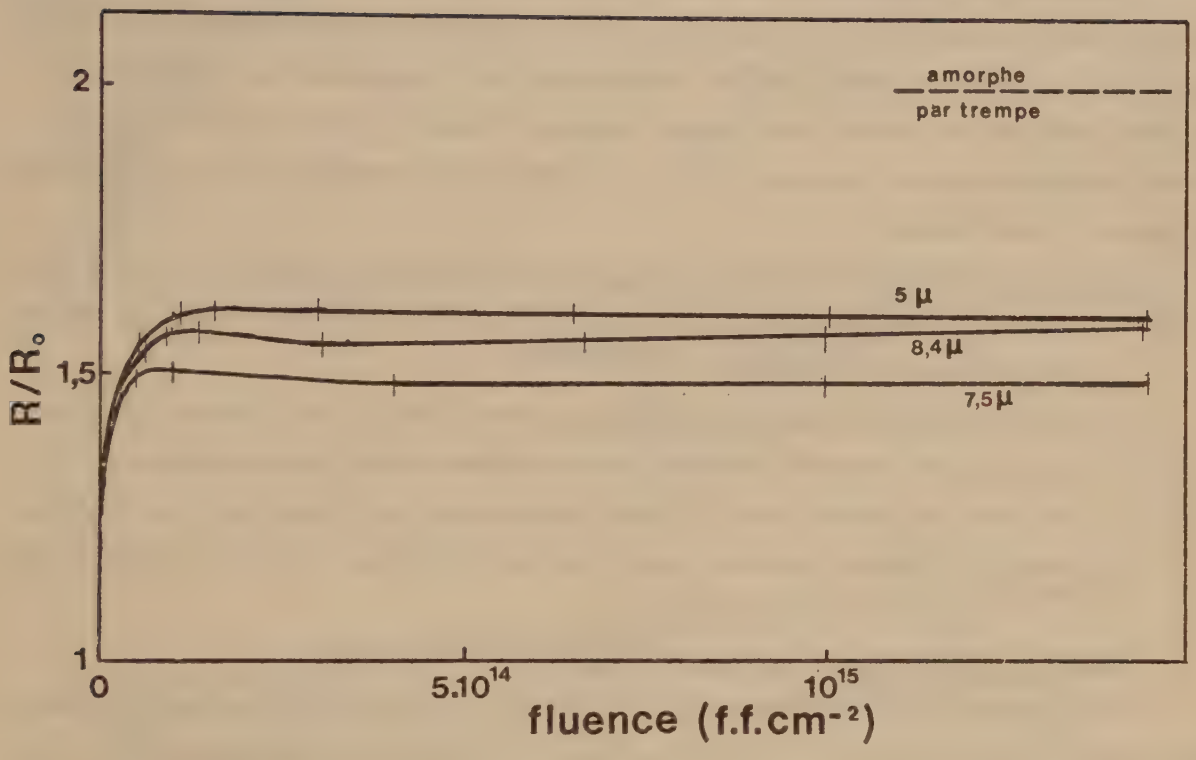


Figure 24 - Evolution du rapport $\frac{R}{R_o}$ en fonction de la fluence de fragments de fission pour des échantillons irradiés à 400 K. Les mesures sont faites pendant l'irradiation, les barres verticales indiquent la dispersion des mesures. Les échantillons ont des épaisseurs de 5,0 μ, 7,5 μ et 8,4 μ.

nues. On y a porté $\frac{R(\Phi)}{R_o}$, rapport de la résistance pour une fluence Φ à la résistance initiale à la température de l'irradiation. On peut y comparer les valeurs asymptôtiques obtenues à la valeur du rapport des résistances de l'échantillon amorphe par trempe et de l'échantillon recuit.

3.4 - IRRADIATIONS A BASSE TEMPERATURE AUX FRAGMENTS DE FISSION.

Les mesures de résistivité sont beaucoup moins précises à haute température qu'à basse température. C'est pourquoi nous avons fait des expériences semblables aux précédentes mais à basse température, aux environs de 20 K. Pour cela nous avons utilisé la boucle à hydrogène liquide "Vinka" décrite ailleurs [27] qui est installée dans le réacteur Triton de Fontenay-aux-Roses. Nous distinguerons deux types d'irradiations :

a) les irradiations en <u>flux isotrope</u> semblables aux précédentes dans lesquelles l'échantillon est en contact sur ses deux faces avec la source de fragments de fission,

b) les irradiations en <u>flux parallèles</u> dans lesquelles l'échantillon est placé à une certaine distance de la source et de plus n'est irradié que sur une seule face. La face irradiée reçoit ainsi un flux de fragments de fission presque parallèle. La divergence est de l'ordre de 10°.

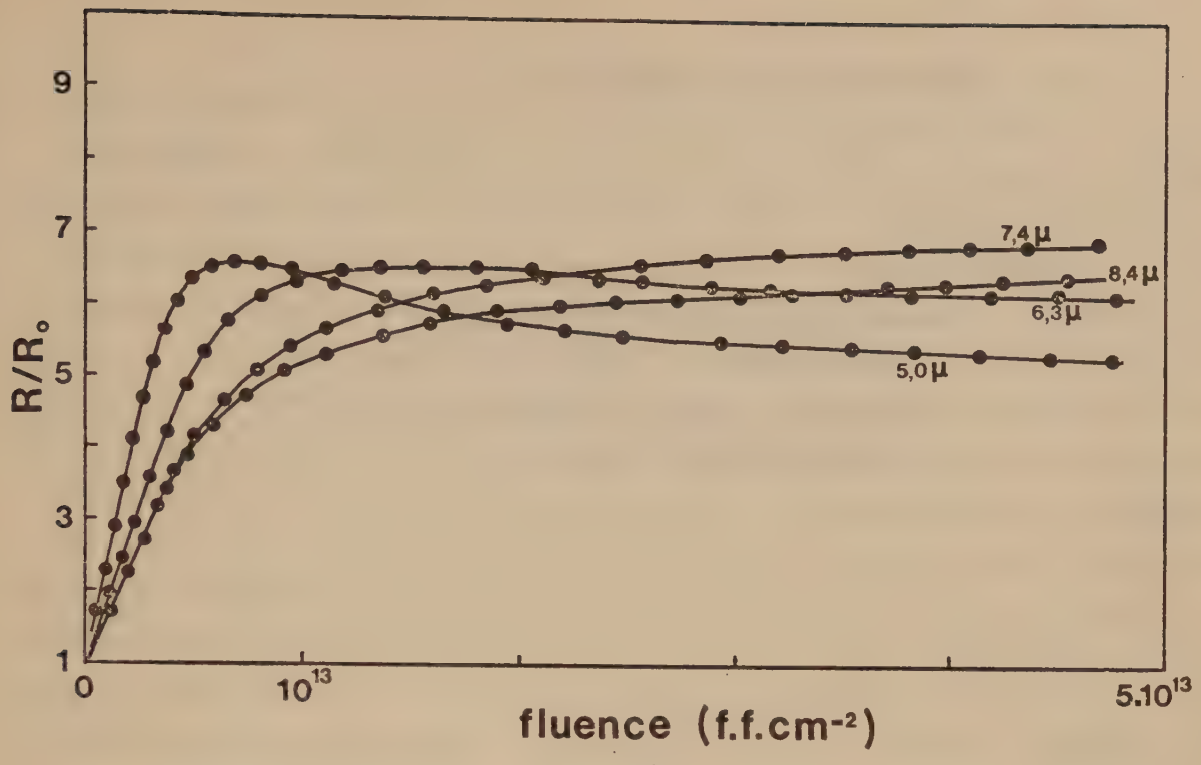
3.4.1 - <u>Irradiations en flux isotrope</u> .

Nous avons utilisé le même type de capsule d'irradiation que précédemment. Cette capsule étant maintenant introduite dans la boucle à hydrogène liquide. Les échantillons sont alors en contact avec le liquide de sorte que la température de l'échantillon reste stable et égale à 21 K. Divers échantillons ont ainsi été irradiés : échantillons cristallins d'épaisseurs variables (5 μ, 6,3 μ, 7,4 μ, 8,4 μ et 10 μ) ainsi qu'un échantillon amorphe. Les résultats des mesures de résistivité sont reportés sur la figure 25 . On constate sur ces courbes $\frac{R}{R_o} = f(\Phi)$ que :

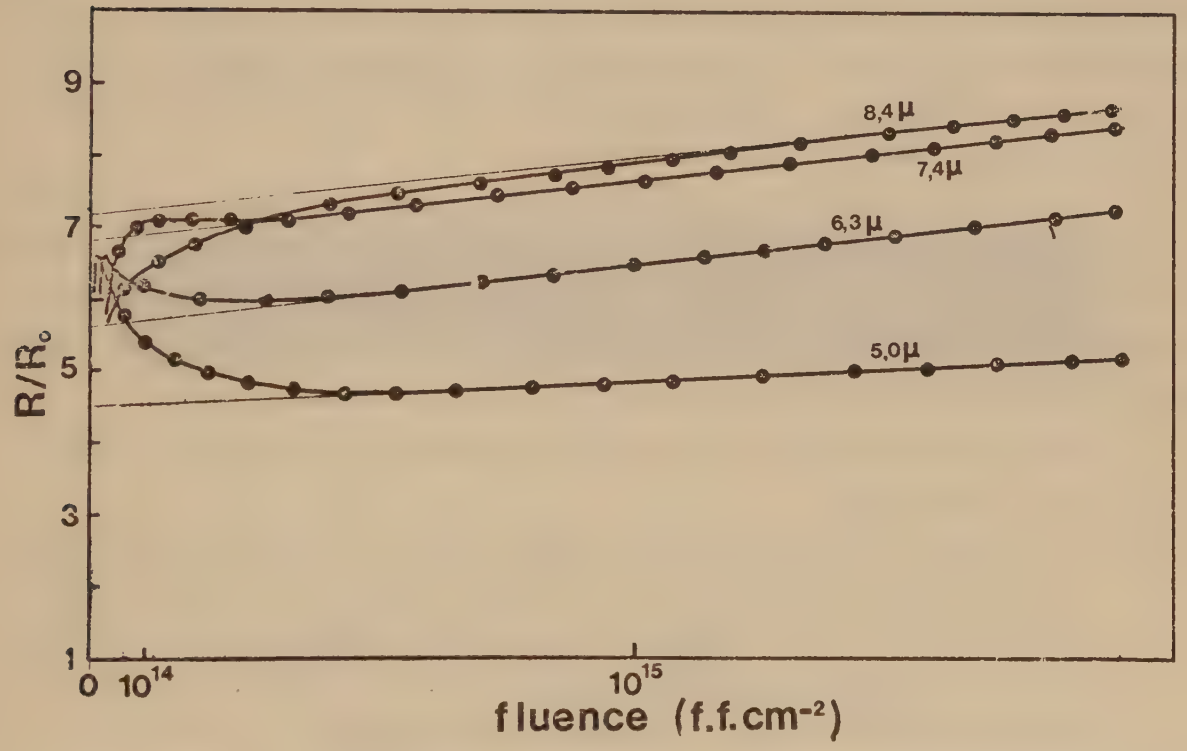
A) la pente à l'origine est d'autant plus forte que l'épaisseur de l'échantillon est faible,

B) à partir d'une fluence de l'ordre de 5.10^{14} f.f./cm^2 l'augmentation de résistance est à peu près linéaire,

C) la résistance passe par un maximum d'autant mieux marqué que l'épaisseur est faible. Bien visible pour une épaisseur de 5 μ il l'est encore pour 6,3 μ devient un plateau pour 7,4 μ et disparaît pour 8,4 μ. Ce type de courbe, avec un maximum, n'a à notre connaissance jamais été observé auparavant.



a)



b)

Figure 25 - Evolution du rapport $\frac{R}{R_o}$ en fonction de la fluence pour des échantillons irradiés à 20 K et dont les épaisseurs sont 5,0 μ, 6,3 μ, 7,4 μ et 8,4 μ. Les mesures sont faites à 20 K.

a) début de l'irradiation,

b) ensemble de l'irradiation.

3.4.2 - Irradiations en flux parallèle.

Il a fallu pour celles-ci un nouveau type de capsule, d'autant que l'on a profité de la distance entre source et échantillon pour avoir la possibilité de ralentir les fragments de fission en interposant une feuille mince d'aluminium écroui. L'épaisseur de l'aluminium était de 2,37 mg/cm^2 soit 8,8 μ, épaisseur plus petite que le parcours moyen des fragments de fission qui, pour l'aluminium, est de 17 μ pour le fragment léger et 13 μ pour le fragment lourd. Cet aluminium était écroui afin d'éliminer les effets possibles de canalisation. La capsule permet de disposer quatre échantillons (voir figure 26). Les écrans d'aluminium sont disposés sur un cadre mobile que l'on peut déplacer en cours d'irradiation grâce à une corde à piano reliant la capsule à l'extérieur du réacteur en passant dans le capillaire contenant les fils de mesure. Ces écrans sont placés de telle sorte que l'on avait toujours dans les deux positions possibles du cadre deux échantillons irradiés par des fragments de pleine énergie et les deux autres par des fragments ralentis. La capsule est, de plus, étanche et l'irradiation a lieu sous vide afin de ne pas ralentir de façon incontrôlée les particules d'irradiation. De ce fait la température des échantillons mesurée par un thermocouple, durant l'irradiation n'est pas de 20 K mais de 32 K. En effet la chaleur apportée par le rayonnement γ de la pile n'est plus, dans ce cas, évacuée aussi bien que lorsque les échantillons baignent dans l'hydrogène liquide.

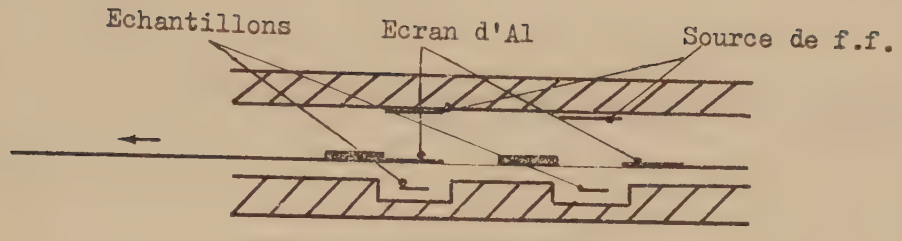
Les échantillons irradiés avaient l'épaisseur la plus petite que l'on ait pu réaliser c'est-à-dire 3 μ. Deux de ces échantillons étaient "amorphes par trempe", les deux autres cristallins. Les courbes obtenues sont reportées sur la figure 27 . On repère très bien sur cette figure les instants auxquels on a déplacé les écrans grâce aux changements de pente des courbes $\frac{R}{R_o} = f(\Phi)$. On constate que :

D) pour les échantillons cristallins les pentes à l'origine sont à peu près identiques,

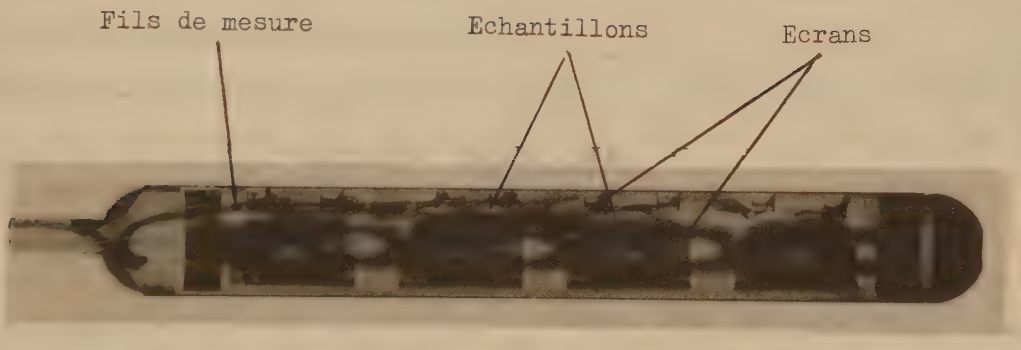
E) au premier déplacement des écran ($\Phi \simeq 1{,}25.10^{13}$ f.f./cm^2) la pente des courbes $\frac{R}{R_o}(\Phi)$ augmente aussi bien pour l'échantillon qui initialement était irradié par des particules de pleine énergie (P.E.) et ensuite par des particules ralenties (P.R.) que pour un échantillon initialement irradié par des P.R. et ensuite par des P.E.,

F) au second déplacement des écrans ($\Phi \simeq 7{,}3.10^{13}$ f.f./cm^2) la pente des courbes $\frac{R}{R_o} = f(\Phi)$ augmente pour un échantillon irradié d'abord par des P.R. puis par des P.E., et diminue dans le cas contraire,

G) à partir de $\Phi \simeq 5{,}5.10^{13}$ f.f./cm^2 l'augmentation de résistivité devient linéaire, la pente des courbes $\frac{R}{R_o} = f(\Phi)$ ne dépendant plus que de la nature (P.E. ou P.R.) des particules d'irradiation.



a-



b-

Figure 26 - Capsule d'irradiation en flux parallèle.

a) schéma,

b) neutrographie de la capsule prête à être irradiée.

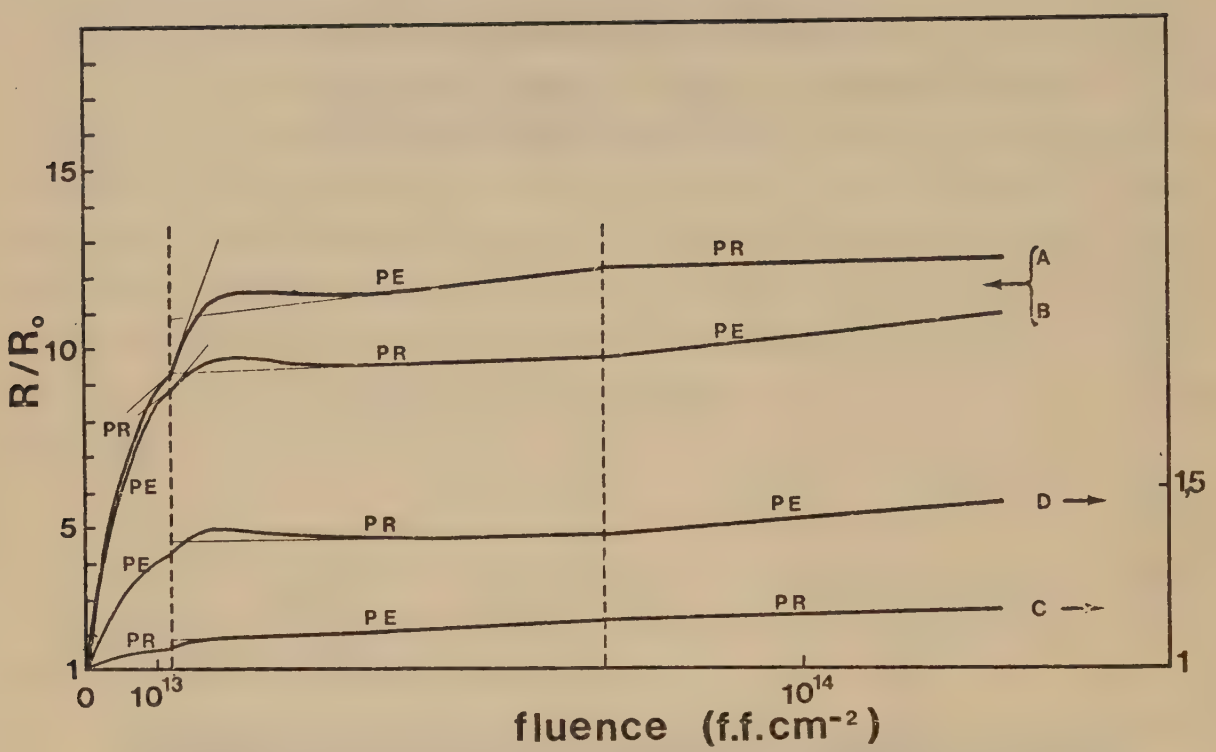


Figure 27 - Evolution du rapport $\frac{R}{R_o}$ en fonction de la fluence pour des échantillons irradiés par un flux parallèle de fragments de fission de pleine énergie (P.E.) ou ralentis (P.R.).
Les échantillons A et B étaient initialement cristallins (échelle de gauche pour le rapport $\frac{R}{R_o}$) ; les échantillons C et D étaient initialement amorphes par trempe (échelle de droite pour le rapport $\frac{R}{R_o}$).

Chapitre IV

INTERPRETATION DES RESULTATS

4.1 - INTRODUCTION.

Lorsque l'on bombarde une cible avec des particules telles que neutrons, particules α, fragments de fission,la cible peut, ou non, changer de phase. Ceci dépend de la température d'irradiation et de la nature de la cible. Ainsi l'irradiation des métaux ne produit que des défauts ponctuels ou linéaires : il n'y a jamais changement de phase. L'effet en plus "spectaculaire" est alors la croissance naturelle [28] ou induite [29, 30]. En revanche dans les semi-conducteurs ou isolants on observe parfois un phénomène d'amorphisation : c'est le cas du silicium, du germanium irradiés aux ions lourds [31] et du quartz irradié aux neutrons [1]. Mais on observe aussi la transformation inverse amorphe → cristal dans certains cas notamment celui de la zircone $Zr\ O_2$ [32 , 33]. Il faut encore citer le cas de certains alliages métalliques où l'on assiste parfois à des changements de phase sous irradiation, l'alliage évoluant en général vers une phase de haute température ; c'est le cas d'alliages tels que U_2Mo qui passe de la structure quadratique à la structure cubique de haute température [34], U_2Ti qui passe de la structure hexagonale à la structure cubique également [35]. Il se peut toutefois que l'alliage s'amorphise : c'est le cas de U_6Fe [3] et de U_3Si [5].

La question se pose donc de savoir pourquoi les effets de l'irradiation sont aussi divers et parfois opposés. Dans le cas des isolants et principalement des oxydes, KELLY [32] propose un critère de stabilité à l'irradiation fondé sur le modèle de pointe thermique de SEITZ [36] amélioré. Dans la théorie de KELLY

une substance s'amorphise si l'on a $\frac{T_c}{T_f} > 0,23 \pm 0,07$, T_c étant la température de cristallisation de la phase amorphe et T_f la température de fusion. La température de cristallisation T_c n'est pas très bien définie, car la cristallisation dépend du temps de maintien de l'échantillon à une température donnée. Pour un temps de maintien de l'ordre de 3 minutes, ce modèle donne de bons résultats pour les oxydes étudiés jusqu'alors. Si on l'applique au cas particulier de Pd-Si il donne également un bon résultat puisque l'on trouve $\frac{T_c}{T_f}$ au moins égal à 0,5. En revanche pour U_3Si on a $\frac{T_c}{T_f} \simeq 0,3$ ce qui est à la limite de la valeur trouvée par KELLY. Toutefois KELLY n'envisage pas la coexistence de l'amorphisation et de la remise en ordre, ce qui semble nécessaire si l'on veut expliquer les résultats de nos irradiations à basse température et notamment la diminution de résistivité observée dans certains cas. Nous allons essayer de tirer les conséquence logiques des résultats que nous avons obtenus pour comprendre mieux, au moins dans le cas d'alliages métalliques comme Pd-Si et éventuellement U_3Si les effets de l'irradiation.

4.2 - RAYONS X ET VOLUME D'AMORPHISATION.

L'analyse des courbes de diffusion des rayons X d'un échantillon irradié donne l'intensité cohérente diffusée par le volume amorphisé de cet échantillon. On a une relation de la forme : (voir Annexe I)

$$I - I_{incoh} = G \int_0^t i_{coh}(x) \exp\left(-\frac{2\mu\rho x}{\sin\theta}\right) dx$$

dans laquelle :

G est un facteur qui dépend de la géométrie, de l'angle θ et de l'intensité incidente (pour des expériences faites dans les mêmes conditions et des mesures de I faites pour le même angle θ, G est une constante),

$i_{coh}(x)$ est l'intensité cohérente diffusée par la fraction de volume $C(x,\Phi)$ amorphisé à la profondeur x dans l'échantillon irradié par une fluence Φ.

Pour que cette relation soit valable il faut bien sûr mesurer I pour un angle θ choisi en dehors des raies des phases cristallines de l'échantillon. On a évidemment entre i_{coh} et le pouvoir diffusant la relation :

$$\frac{i_{coh}(x)}{n_o \frac{N_a}{N}} = \frac{I_{N_a}}{N_a} I_e$$

où N est le nombre total d'atomes,

N_a le nombre d'atomes dans le volume amorphisé,

n_o le nombre d'atomes par unité de volume supposé le même dans la phase cristalline et dans la phase amorphe.

On montre dans l'Annexe II que la fonction d'interférence d'un petit volume amorphisé dans un échantillon cristallin est donnée par :

$$a(\vec{k}) = \frac{N_a}{N} a_a(\vec{k}) + (1 - \frac{N_a}{N}) a_c(\vec{k}) \qquad \text{où} \qquad a_a(\vec{k}) \text{ et } a_c(\vec{k})$$

sont les fonctions d'interference de l'échantillon complètement amorphe et complètement cristallin respectivement. Donc pour un angle θ tel que $a_a(\vec{k}) \neq 0$:

$$i_{coh}(x) = \frac{N_a}{N} i^{\infty}_{coh}$$

où i^{∞}_{coh} est l'intensité cohérente diffusée par unité de volume dans l'échantillon complètement amorphe.

Par conséquent :

$$\frac{I - I_{incoh}}{I_{\infty} - I_{incoh}} = \frac{\int_0^t C(x,\theta) \exp(-\frac{2\mu\rho x}{\sin\theta})\, dx}{\int_0^t \exp(-\frac{2\mu\rho x}{\sin\theta})\, dx} .$$

On voit qu'il est donc difficile de tirer des courbes de diffusion des rayons X le volume d'amorphisation V_a, que l'on peut écrire :

$$V_a = \int_0^{R_M} \left[\frac{\partial C(x,\Phi)}{\partial \Phi} \right]_{\Phi=0} dx$$

(R_M étant la portée maximale des particules d'irradiation). Au début de l'irradiation $C(x,\delta\Phi) = \left[\frac{\partial C}{\partial \Phi} \right]_{\Phi=0} \delta\Phi$ et donc :

$$\frac{\delta [I - I_{incoh}]}{I_{\infty} - I_{incoh}} = \frac{\delta\Phi \int_0^t \left[\frac{\partial C}{\partial \Phi} \right]_{\Phi=0} \exp(-\frac{2\mu\rho x}{\sin\theta})\, dx}{\int_0^t \exp(-\frac{2\mu\rho x}{\sin\theta})\, dx} .$$

Si l'on suppose alors dans une première approximation que $C(x,\Phi)$ ne dépend pas fortement de x on peut écrire $\frac{\delta [I - I_{incoh}]}{I_{\infty} - I_{incoh}} = \delta\Phi V_a$ pour $t > R_M$ ce qui est le cas dans nos expériences.

Par conséquent la pente à l'origine de la courbe donne un ordre de grandeur du volume d'amorphisation V_a. On trouve ainsi que le volume amorphisé par un fragment de fission à 100°C est environ 10^{-17} cm^3.

4.3 RELATION RESISTIVITE-AMORPHISATION.

Sur les irradiations faites à température ordinaire, il est clair si l'on compare les courbes des figures 22 et 24, que l'augmentation de résistivité observée est reliée à l'augmentation de la concentration de la phase amorphe dans l'échantillon. Une façon simple de relier la résistivité à cette concentration est de considérer que les lignes de courant dans l'échantillon ne sont pas affectées par la présence des zones amorphes. La validité de cette hypothèse est étudiée en Annexe III. On a alors :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{t} \int_0^t \frac{dx}{\rho_0[1-C(x)] + \rho_1 C(x)}$$

avec t épaisseur de l'échantillon,

ρ_0 résistivité de l'échantillon cristallin,

ρ_1 résistivité de la phase amorphe par irradiation,

$C(x)$ la concentration volumique de la phase amorphe.

ou encore avec $\delta\rho = \rho_1 - \rho_0$:

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \frac{1}{t} \int_0^t \frac{dx}{1 + \frac{\delta\rho}{\rho_0} C(x)} \qquad (1)$$

En début d'irradiation $C(x,\Phi)$ est petit : $C(x,\delta\Phi) \simeq \left(\frac{\partial C(x,\Phi)}{\partial \Phi} \right)_{\Phi=0} \delta\Phi$

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \frac{1}{t} \int_0^t \left(1 - \frac{\delta\rho}{\rho_0} C \right) dx = 1 - \frac{\delta\rho}{\rho_0} \delta\Phi \frac{1}{t} \int_0^t \left(\frac{\partial C}{\partial \Phi}\right)_0 dx \quad .$$

Mais $\int_0^t \left(\frac{\partial C}{\partial \Phi}\right)_0 dx$ est le volume moyen amorphisé par une particule dans un échantillon d'épaisseur t. Si t est supérieure à la portée des particules R_M, c'est le volume amorphisé par cette particule soit V_a. On a alors pour $t \geq R_M$:

$$\left[\frac{d}{d\Phi} \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right) \right]_{\Phi=0} = \frac{\delta\rho}{\rho_0} \frac{V_a}{t} \, . \qquad (2)$$

Pour $t \leq R_M$ alors on a $\int_0^t \left(\frac{\partial C}{\partial \Phi}\right)_0 dx = v$, où v dépend de t avec $v(t) \leq V_a$.

En supposant que ρ_1 est la résistivité de la phase amorphe obtenue

par trempe on peut estimer V_a d'après les pentes à l'origine des courbes de résistivité effectuées sur des échantillons tels que $t \geq R_M$. On trouve ainsi qu'à 100°C = $V_a = 3.10^{-17} cm^3$, et qu'à 20 K : $V_a = 8.10^{-17} cm^3$.

La valeur obtenue à 100°C par cette méthode est en bon accord avec celle obtenue dans les mêmes conditions mais par les rayons X. De plus, le volume d'amorphisation diminue lorsque la température augmente.

Pour avancer dans l'analyse de ces courbes il faut maintenant rappeler les mécanismes de ralentissement des particules dans la matière.

4.4 - RALENTISSEMENT DES FRAGMENTS DE FISSION DANS LA MATIERE.

Parmi les théories existant sur le ralentissement des particules dans la matière, celle de LINDHARD et coll. [37, 38] a l'avantage de présenter des résultats généraux pouvant s'appliquer à n'importe quelle particule de masse M_1 et de numéro atomique Z_1 d'énergie E pénétrant dans une cible quelconque constituée d'atomes de masse M_2 et de numéro atomique Z_2. Ceci est dû à l'introduction de variables sans dimensions.

Cette théorie permet d'évaluer le parcours des particules. Elle donne des résultats en très bon accord avec l'expérience notamment en ce qui concerne les ions lourds, donc les fragments de fission. Elle donne également les pertes d'énergie par unité de longueur parcourue pour les deux processus qui interviennent dans le ralentissement des particules à savoir les chocs atomiques et le freinage électronique.

4.4.1 - Cible monoatomique.

Nous allons rappeler dans ce paragraphe les résultats de la théorie de LINDHARD [37 , 38]. Cette théorie utilise les arguments de la méthode de Thomas-Fermi en ce qui concerne le potentiel d'interaction des ions incidents avec les atomes de la cible. Le potentiel utilisé est de la forme : $V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \varphi\left(\frac{r}{a}\right)$ où Z_1 et Z_2 sont les numéros atomiques de la particule incidente et des atomes de la cible respectivement. $\varphi(x)$ est la fonction de Thomas-Fermi et a un paramètre d'écran pris égal à $0{,}8853\ a_o\ (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{\frac{1}{2}}$ comme l'a suggéré BOHR [39] avec :

$$a_o = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0{,}529\ \text{Å}\ .$$

On introduit alors des paramètres sans dimensions qui permettent de mesurer les longueurs et les énergies soit :

$$\rho = R\ \frac{4\ M_1 M_2}{(M_1+M_2)^2}\ \pi\ a^2\ N = K\ R \qquad (3)$$

et

$$\varepsilon = E\ \frac{a}{Z_1 Z_2 e^2}\ \frac{M_2}{M_1+M_2} = K'\ E \qquad (4)$$

M_1 et M_2 étant les masses atomiques de la particule incidente et des atomes de la cible respectivement, N la densité atomique, R la distance parcourue par la particule incidente et E son énergie.

Il est possible maintenant de calculer la perte d'énergie par unité de longueur $\frac{dE}{dR} = N \int T \, d\sigma = NS$ où $d\sigma$ est le section efficace pour un choc dans lequel l'énergie transmise est T et S la section efficace totale. Ceci néglige les corrélations entre chocs, c'est-à-dire les effets de canalisation et de focalisation. Dans une théorie simple comme celle-ci on considère que l'on peut distinguer deux processus indépendants de ralentissement : d'une part des chocs atomiques considérés comme élastiques et d'autre part le freinage électronique. A chacun de ces deux processus sont attachées des sections efficaces désignées par S_n et S_e.

4.4.1.1 - Chocs atomiques.

A partir du potentiel rappelé ci-dessus, la section efficace différentielle de choc est obtenue par une méthode de perturbation et avec les variables réduites :

$$d\sigma = \pi a^2 \frac{dt}{2t^{3/2}} f(t^{1/2}) \quad \text{avec} \quad t^{1/2} = \varepsilon \sin \frac{\theta}{2}$$

θ étant la diffusion dans le système du centre de masse ; on sait qu'alors $\sin^2 \frac{\theta}{2} = \frac{T}{T_m}$ où T est le transfert d'énergie lors du choc et T_m la valeur maximale de T soit $\frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)}E$. LINDHARD a calculé numériquement $f(t^{1/2})$.

Si au lieu du potentiel coulombien écranté par la fonction de Thomas-Fermi on avait pris un potentiel de la forme $V(r) \propto \frac{Z_1Z_2e^2}{r^m}$, la fonction $f(t^{1/2})$ aurait été égale à $f_m(t^{1/2}) \propto t^{1/2 - 1/m}$. On constate que pour m = 1 (diffusion Rutherford) $f_1 \propto \frac{1}{t^{1/2}}$ et que pour m = 2, $f_2 \propto$ constante.

Connaissant $d\sigma$, on en déduit la section efficace totale et donc la perte d'énergie par unité de longueur due aux chocs atomiques, avec les variables réduites, soit :

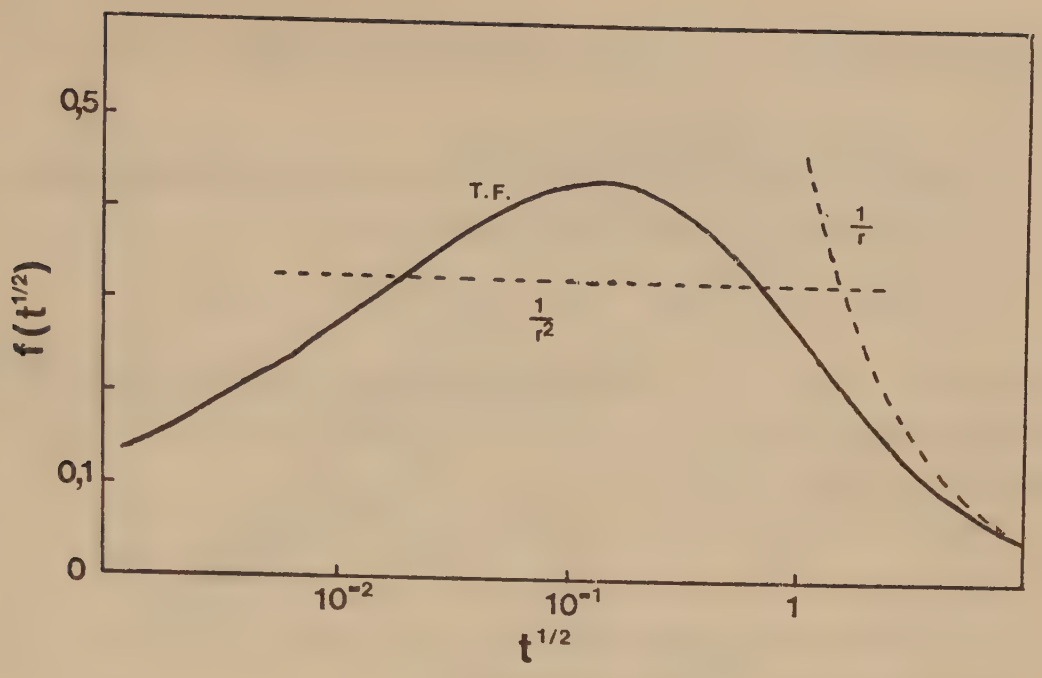
$$\left(\frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)_n = \frac{1}{\varepsilon} \int_0^{\varepsilon} f(x) \, dx = s(\varepsilon) \qquad (5)$$

Pour m = 2 on trouve $\left(\frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)_n = 0{,}327$ correspondant à une section efficace totale indépendante de l'énergie et de la forme

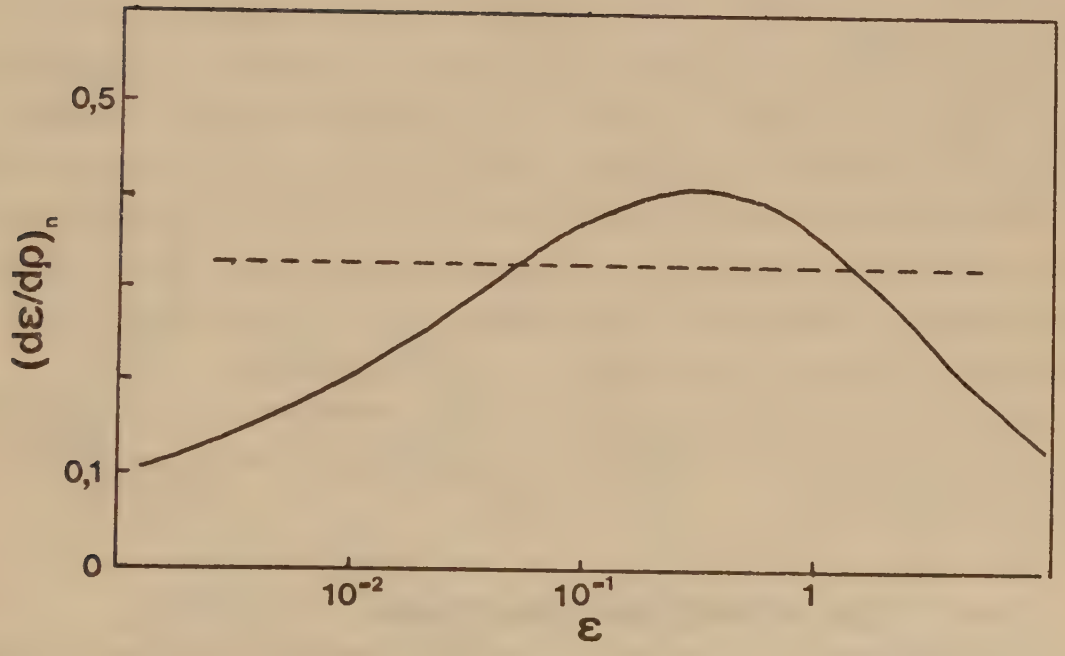
$$S_n^{(2)} \propto \frac{Z_1Z_2}{Z^{1/3}} \times \frac{M_1}{M_1+M_2} \qquad (6)$$

avec $$Z^{1/3} = (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2} .$$

Sur la figure 28a on a représenté $f(t^{1/2})$ pour le potentiel du type Thomas-Fermi, pour le potentiel en $\frac{1}{r^2}$ et pour le potentiel en $\frac{1}{r}$. On constate que pour



a)



b)

Figure 28 - a) $f(t^{1/2})$ d'après [38].
b) $(\frac{d\varepsilon}{d\rho})_n$ d'après [38].

$t^{1/2} > 10$, on a $f(t^{1/2}) \simeq f_1$. La figure 28b représente $(\frac{d\varepsilon}{d\rho})_n$.

4.4.1.2 - Freinage électronique.

LINDHARD et coll. ont encore montré que la section efficace totale de choc avec les électrons de la cible était donnée par :

$$S_e = \xi_e . 8\pi e^2 a_o \frac{Z_1 Z_2}{Z} \frac{v}{v_o} \quad \text{avec} \quad \xi_e \neq Z_1^{1/6} \quad \text{et} \quad v_o = \frac{e^2}{\hbar} ,$$

dans le cas où la vitesse v de la particule incidente est inférieure à $v_o Z_1^{2/3}$ qui est approximativement la vitesse des électrons périphériques de cette particule. Les fragments de fission entrent bien dans ce cas.

La perte d'énergie due à l'excitation électronique est alors :

$$(\frac{d\varepsilon}{d\rho})_e = k\, \varepsilon^{1/2} \text{ avec } k \propto \frac{Z_1^{1/6}}{A_2^{1/2}} (\frac{Z_1 Z_2}{Z})^{1/2} (\frac{A_1 + A_2}{A_1})^{3/2} \qquad (7)$$

(A_1 et A_2 sont les nombres de masse).

4.4.1.3 - Parcours - Dispersion.

Tandis que (5) est valable quels que soient les couples (Z_1, M_1) et (Z_2, M_2) on constate que $(\frac{d\varepsilon}{d\rho})_e$ dépend de ces grandeurs par l'intermédiaire de k qui en général reste compris entre 0,1 et 0,2. C'est pourquoi LINDHARD a tracé une famille de courbes dépendant du paramètre k, donnant le parcours ρ en fonction de l'énergie ε (figure 29). Dans la mesure où les chocs avec un grand transfert d'énergie T sont peu probables en début de parcours on peut assimiler en grande partie la trajectoire des particules à un segment de droite et le parcours calculé donne la longueur de ce segment. Cette approximation est valable dans le cas de particules comme les fragments de fission comme on a pu le mettre en évidence en étudiant dans les isolants leurs "traces" qui sont rectilignes.

Enfin on peut avoir la dispersion sur les parcours en calculant $\overline{\Delta\rho^2}$ et on dispose également de courbes dépendant du paramètre k et qui donnent $\overline{\Delta\rho^2}$ en fonction de ε (figure 30).

4.4.2 - Cible contenant deux types d'atomes.

Nous désignerons par un indice α ou β les grandeurs attachées à chacun des types d'atomes. N_α et N_β désignerons le nombre d'atomes de chaque type par unité de volume. Nous pouvons alors écrire pour le freinage électronique :

$$N S_e = N_\alpha S_{e_\alpha} + N_\beta S_{e_\beta}$$

ce qui entraîne :

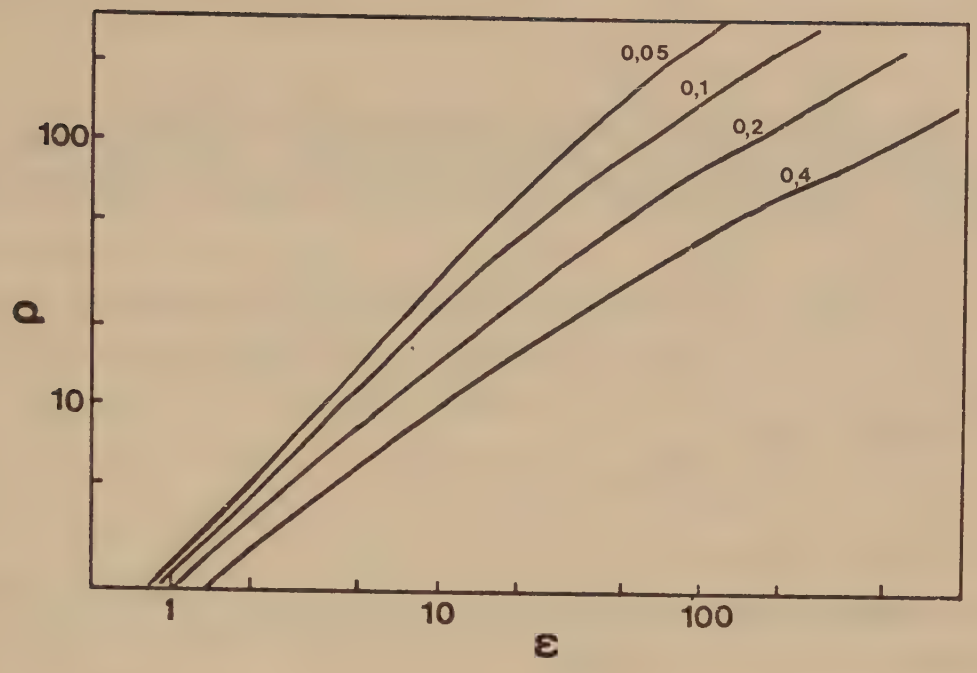


Figure 29 - ρ en fonction de ε d'après [38].

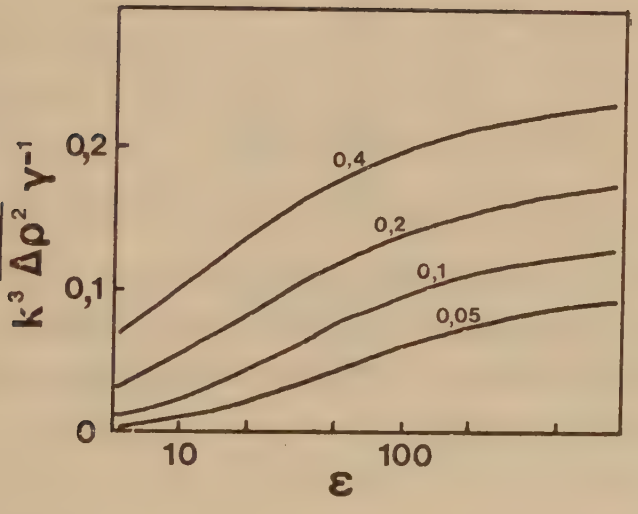


Figure 30 - $\overline{\Delta\rho^2}$ en fonction de ε d'après [38].

$$N\frac{Z_2}{Z} = N_\alpha \frac{Z_{2\alpha}}{Z_\alpha} + N_\beta \frac{Z_{2\beta}}{Z_\beta} \qquad (8)$$

avec $Z_\alpha^{1/3} = (Z_1^{2/3} + Z_{2\alpha}^{2/3})^{1/2}$

Z_β est défini de la même manière. Z_2 apparaît alors comme le numéro atomique d'une cible monoatomique équivalente. Pour un fragment de fission lourd pénétrant dans Pd_{80} Si_{20} on trouve :

$$Z_{2L} = 37,7 \quad \text{ce qui donne } Z_L = (Z_1^{2/3} + Z_{2L}^{2/3})^{3/2} = 129$$

(en prenant $Z_{1L} = 54$, $Z_{L\alpha} = 46$, $Z_{L\beta} = 14$, $\frac{N_\alpha}{N} = 0,8$ et $\frac{N_\beta}{N} = 0,2$)

et pour le fragment léger :

$$Z_{2\ell} = 43,4 \quad \text{ce qui donne} \quad Z_\ell = 115.$$

(en prenant maintenant $Z_{1\ell} = 38$).

De la même façon écrivons que $NS_n = N_\alpha S_{n\alpha} + N_\beta S_{n\beta}$ et devons en déduire la masse atomique M_2 de la cible monoatomique équivalente. En tenant compte de (3), (4) et (5) il vient :

$$\frac{Z_2}{Z^{1/3}} \frac{1}{M_1+M_2} s(K'E) = \frac{N_\alpha}{N} \frac{Z_{2\alpha}}{Z_\alpha^{1/3}} \frac{1}{M_1+M_{2\alpha}} s(K'_\alpha E) + \frac{N_\beta}{N} \frac{Z_{2\beta}}{Z_\beta^{1/3}} \frac{1}{M_1+M_{2\beta}} s(K'_\beta E) \quad (9).$$

Malheureusement cette relation montre qu' en général M_2 dépend de l'énergie E, ce qui nous empêche donc d'appliquer directement les résultats obtenus pour une cible monoatomique. Toutefois si, en première approximation, on utilise le potentiel en $\frac{1}{r^2}$ l'expression (9) se simplifie car alors on a $\left(\frac{dE}{dR}\right)_n = NS_n^{(2)} =$ constante ; il vient alors :

$$\frac{Z_2}{Z^{1/3}} \frac{1}{M_1+M_2} = \frac{N_\alpha}{N} \frac{Z_{2\alpha}}{Z_\alpha^{1/3}} \frac{1}{M_1+M_{2\alpha}} + \frac{N_\beta}{N} \frac{Z_{2\beta}}{Z_\beta^{1/3}} \frac{1}{M_1+M_{2\beta}} . \qquad (10)$$

On trouve ainsi pour un fragment de fission lourd ($M_{1L} = 139$) pénétrant dans Pd_{80} Si_{20} : $M_{2L} = 12$ et pour le fragment léger ($M_{1\ell} = 95$) $M_{2\ell} = 114$. Avec ces valeurs on peut calculer k_L et k_ℓ et appliquer les résultats du paragraphe précédent. On trouve ainsi que le parcours d'un fragment de fission lourd dans Pd_{80} Si_{20} est :

$$R_L = (6,2 \pm 0,4)\ \mu$$

et que celui d'un fragment léger est :

$$R_\ell = (8,4 \pm 0,4)\ \mu .$$

Le fait d'appliquer la formule (10) au lieu de la formule (9) revient à supposer que $\frac{s(K'_\alpha E)}{s(K'E)} = \frac{s(K'_\beta E)}{s(K'E)}$. On démontre dans l'Annexe IV que cette égalité est satisfaite à mieux que 8°/° près pour Pd_{80} Si_{20} et que les résultats obtenus par (10) sont bons dans le cadre de la théorie de LINDHARD à mieux que 12°/° près.

La figure 31 représente $(\frac{dE}{dx})_n$ et $(\frac{dE}{dx})_e$ pour les fragments lourd et léger dans $Pd_{80}Si_{20}$.

4.4.3 - Energie cédée au réseau - Energie cédée aux électrons.

Nous nous sommes intéressés dans les deux paragraphes précédents au ralentissement de la particule incidente pour déterminer son parcours. Il faut maintenant regarder ce que devient cette énergie et notamment comment elle se divise effectivement entre les collisions atomiques et l'excitation électronique. En effet chaque primaire créé va à son tour perdre son énergie par excitation électronique et par chocs atomiques. LINDHARD [40] a établi un système d'équations intégrales qui régissent cette répartition en énergie. Mais pour ce problème on ne tombe pas comme précédemment sur des fonctions universelles. Il faut faire le calcul sur ordinateur pour chaque cas particulier. Nous avons fait ces calculs en utilisant un programme mis au point par SOULLARD [33]. Ce programme (source 3) étend au cas des composés un calcul fait par GENTHON (source 2) [41] pour les corps simples. La figure 32 donne l'énergie cédée au réseau $\nu(E)$ et cédée en excitation électronique $\eta(E)$ pour les fragments de fission dans Pd_{80} Si_{20}. On peut également tracer ces courbes en fonction de r distance parcourue (figure 33). On peut noter que le calcul nous fournit des valeurs des parcours des particules en bon accord avec celles données ci-dessus. Ces valeurs sont respectivement 8,4 μ pour le fragment léger et 6,0 μ pour le fragment lourd. Enfin on déduit l'énergie déposée par unité de longueur $\frac{d\nu}{dr}$ et $\frac{d\eta}{dr}$ (voir figure 34).

4.4.4 - Effets de la géométrie de l'irradiation.

Suivant que l'irradiation a lieu en flux isotrope ou en flux parallèle (voir § 3.4.1 et 3.4.2) l'énergie déposée par l'un ou l'autre processus n'est pas répartie de la même façon dans l'échantillon.

4.4.4.1 - Flux isotrope.

L'énergie déposée en moyenne par une particule en fonction de la profondeur x dans l'échantillon dépend de la probabilité pour la particule d'être émise dans un angle solide $(\theta, \theta + d\theta)$ donné. Il est facile de montrer (voir Annexe V) que l'énergie déposée par unité de longueur excitation électronique par exemple est :

$$Q_e(x) = \int_x^{R_m} \frac{1}{r} \frac{\partial \eta}{\partial r} dr = \frac{\eta(R_m)}{R_m} - \frac{\eta(x)}{x} + \int_x^{R_m} \frac{\eta(r)}{r^2} dr \qquad (11)$$

R_m est le parcours de la particule.

De la même façon pour les chocs atomiques on a :

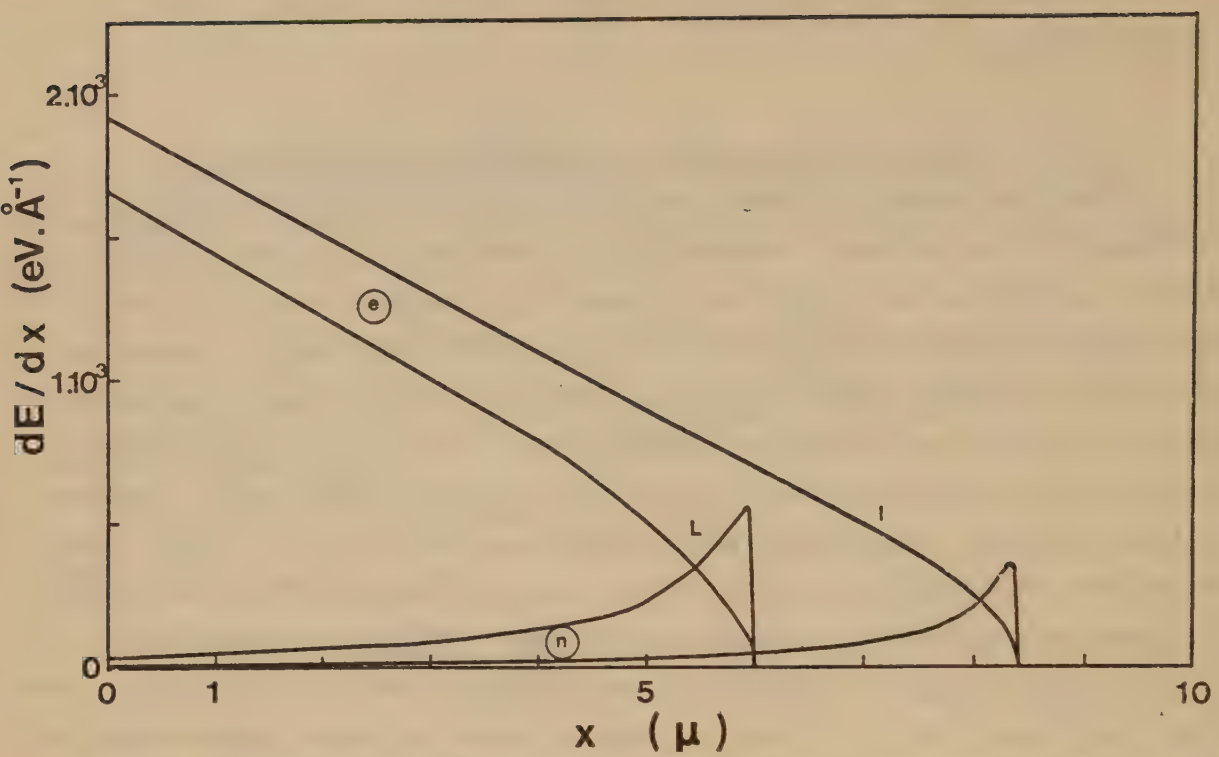


Figure 31 - Taux de perte d'énergie en excitation électronique et par chocs atomiques pour les fragments de fission lourd (L) et léger (ℓ) dans $Pd_{80}Si_{20}$.

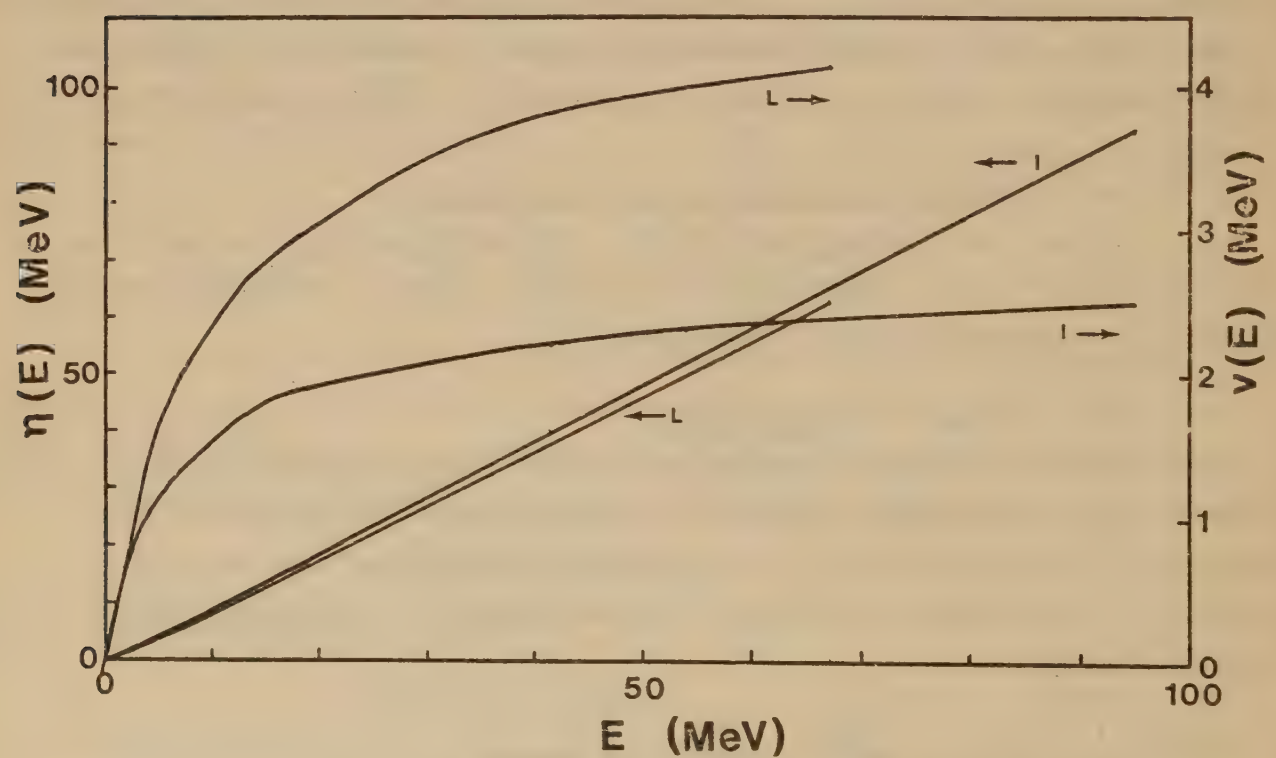


Figure 32 - Energie cédée au réseau et en excitation électronique en fonction de l'énergie pour les fragments de fission lourd (L) et léger (ℓ) dans $Pd_{80}Si_{20}$.

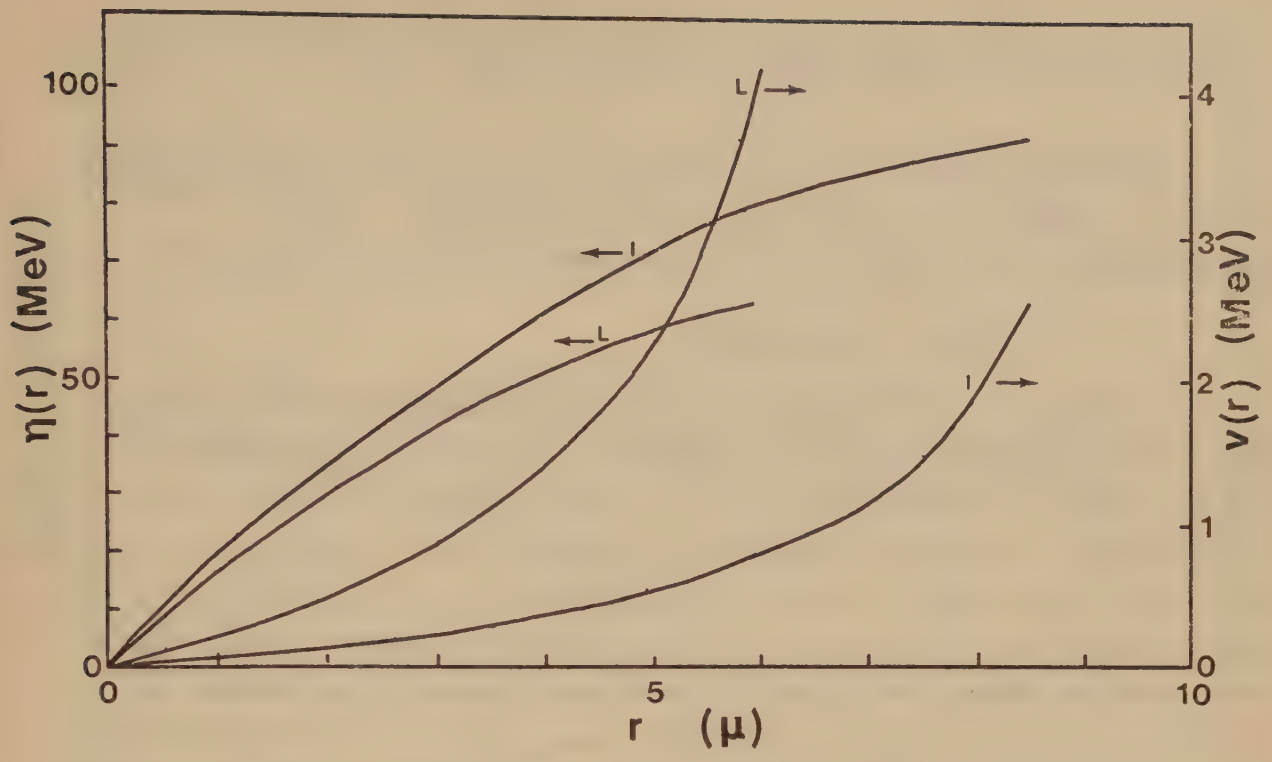


Figure 33 - Energie cédée au réseau et en excitation électronique pour les fragments de fission lourd (L) et léger (ℓ) dans $Pd_{80}Si_{20}$.

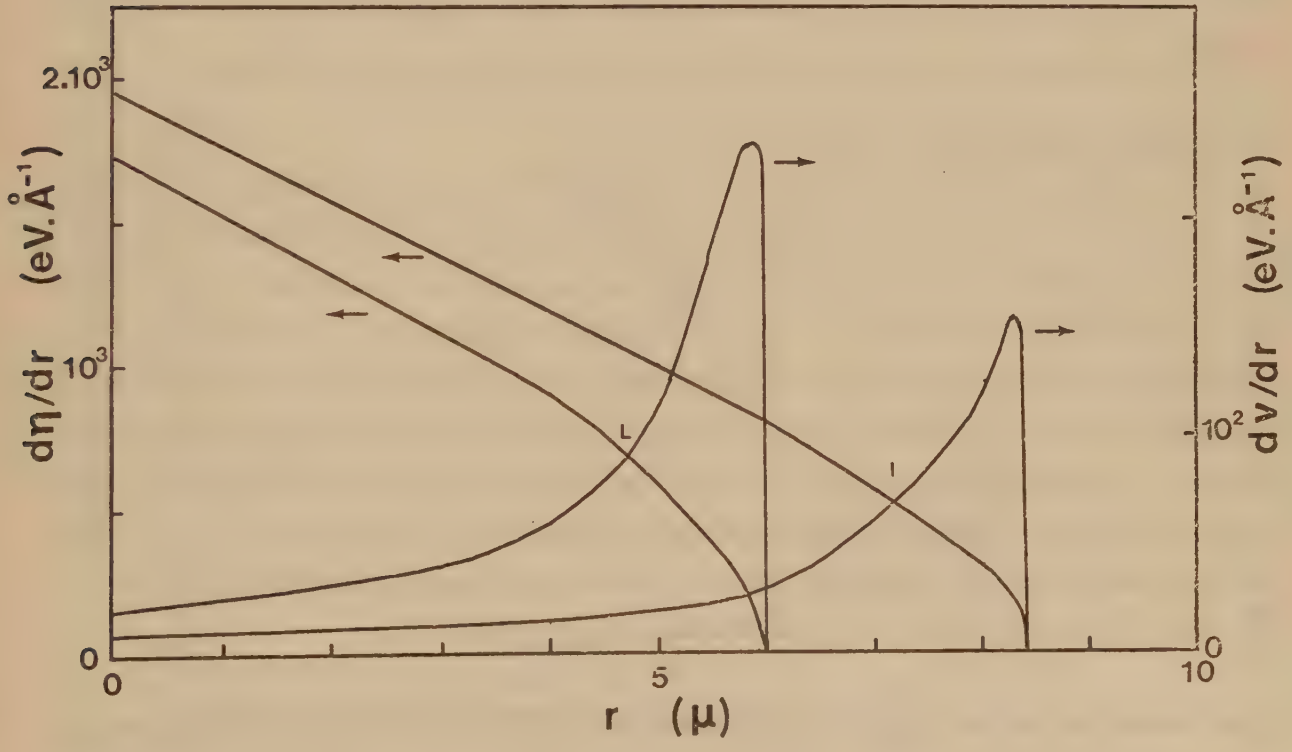


Figure 34 - Energie cédée au réseau et en excitation électronique par unité de longueur pour les fragments de fission lourd (L) et léger (ℓ) dans $Pd_{80}Si_{20}$.

$$Q_n(x) = \int_x^{R_m} \frac{1}{r} \frac{\partial \nu}{\partial r} dr = \frac{\nu(R_m)}{R_m} - \frac{\nu(x)}{x} + \int_x^{R_m} \frac{\nu(r)}{r^2} dr \quad . \qquad (12)$$

Lorsque l'échantillon est irradié sur ses deux faces les quantités à prendre en compte seront bien sûr $Q_e(x) + Q_e(t-x)$ et $Q_n(x) + Q_n(t-x)$. Nous avons représenté cette dernière pour des épaisseurs différentes sur la figure 35.

4.4.4.2 - Flux parallèle.

Lorsque l'échantillon est irradié par des fragments de pleine énergie (P.E.) l'énergie déposée par unité de longueur dans l'échantillon est simplement $\frac{d\eta}{dx}$ ou $\frac{d\nu}{dx}$. Lorsque les particules sont ralenties par un écran d'aluminium de 8,8 μ il faut connaître leur énergie lorsqu'elles pénètrent dans l'échantillon. Il suffit pour ce faire d'appliquer la théorie de LINDHARD du § 4.4.1 au problème des fragments de fission dans l'aluminium. On trouve alors que le fragment lourd sort de l'écran avec une énergie de 14,3 MeV. Il peut alors parcourir une distance de 1,9 μ dans Pd_{80} Si_{20}, tandis que le fragment léger sort avec une énergie de 29,1 MeV et peut parcourir 4 μ dans Pd_{80} Si_{20}. Dans cette expérience l'épaisseur des échantillons étant de 3 μ, il est clair que le fragment lourd ralenti s'arrête dans l'échantillon tandis que le fragment léger ralenti traversera encore l'échantillon.

4.5 - RALENTISSEMENT DES PARTICULES α.

Pour les particules α de 5 MeV ou de 2 MeV on ne peut appliquer directement la théorie de LINDHARD au moins en ce qui concerne le freinage électronique. En effet la formule du § 4.4.1.2 ne s'applique que lorsque la vitesse v de la particule est telle que l'on ait $v < v_o Z_1^{2/3}$. Pour une particule α, cela signifie que cette théorie ne s'applique que lorsque l'énergie de la particule est descendue au-dessous de 0,5 MeV. Entre 5 (ou 2) MeV et 0,5 MeV il faut appliquer la formule de BETHE . Le même programme que celui utilisé pour les fragments de fission, légèrement modifié par SOULLARD, nous a permis de calculer les quantités $\nu(r)$ et $\eta(r)$ pour une particule α et également pour un triton. Les courbes donnant $(\frac{dE}{dx})_e$ et $(\frac{dE}{dx})_n$ pour ces particules sont représentées sur la figure 36.

4.6 - AMORPHISATION PAR IRRADIATION AUX FRAGMENTS DE FISSION A BASSE TEMPERATURE.

Les irradiations à températures ordinaires (en fait 100°C environ) ont montré que les fragments de fission amorphisaient $Pd_{80}Si_{20}$ cristallin tandis que les particules α et les neutrons rapides n'avaient pas d'effet sensible (voir

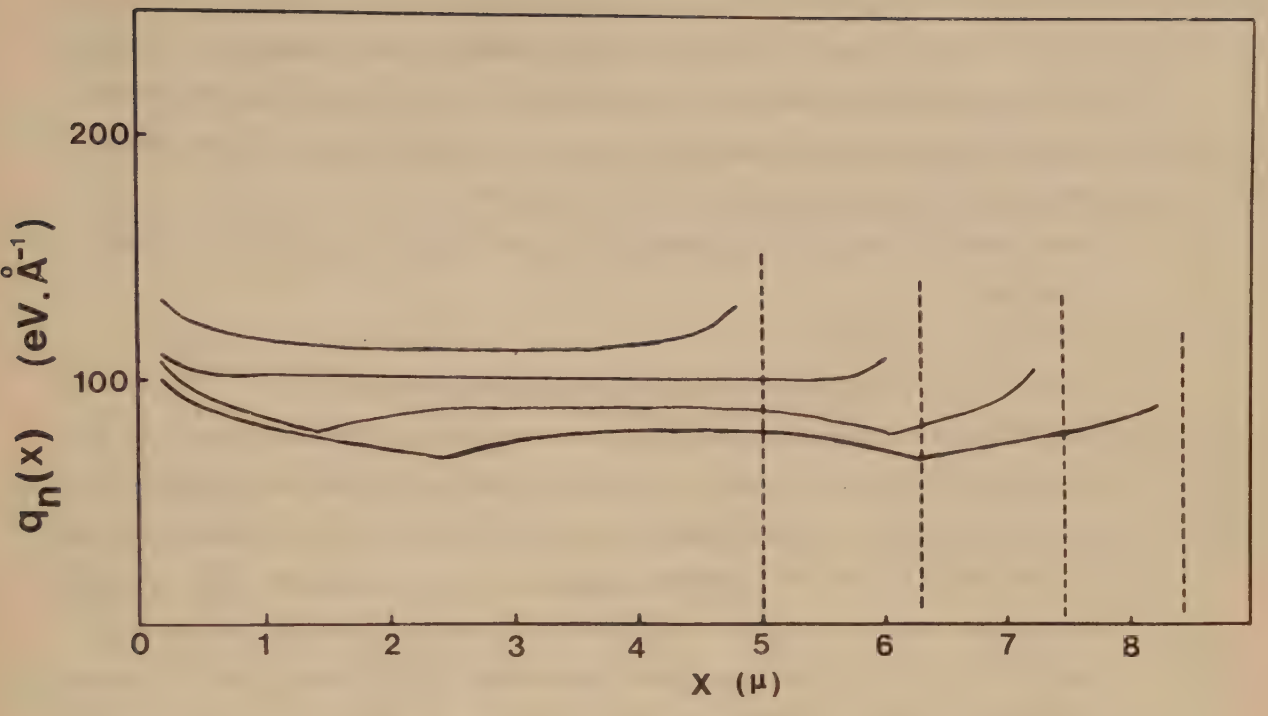


Figure 35 - Energie déposée par chocs atomiques $q_n(x) = \frac{1}{2}\left[Q_n(x) + Q_n(t-x)\right]$ dans un échantillon d'épaisseur t dans une irradiation en flux isotrope.

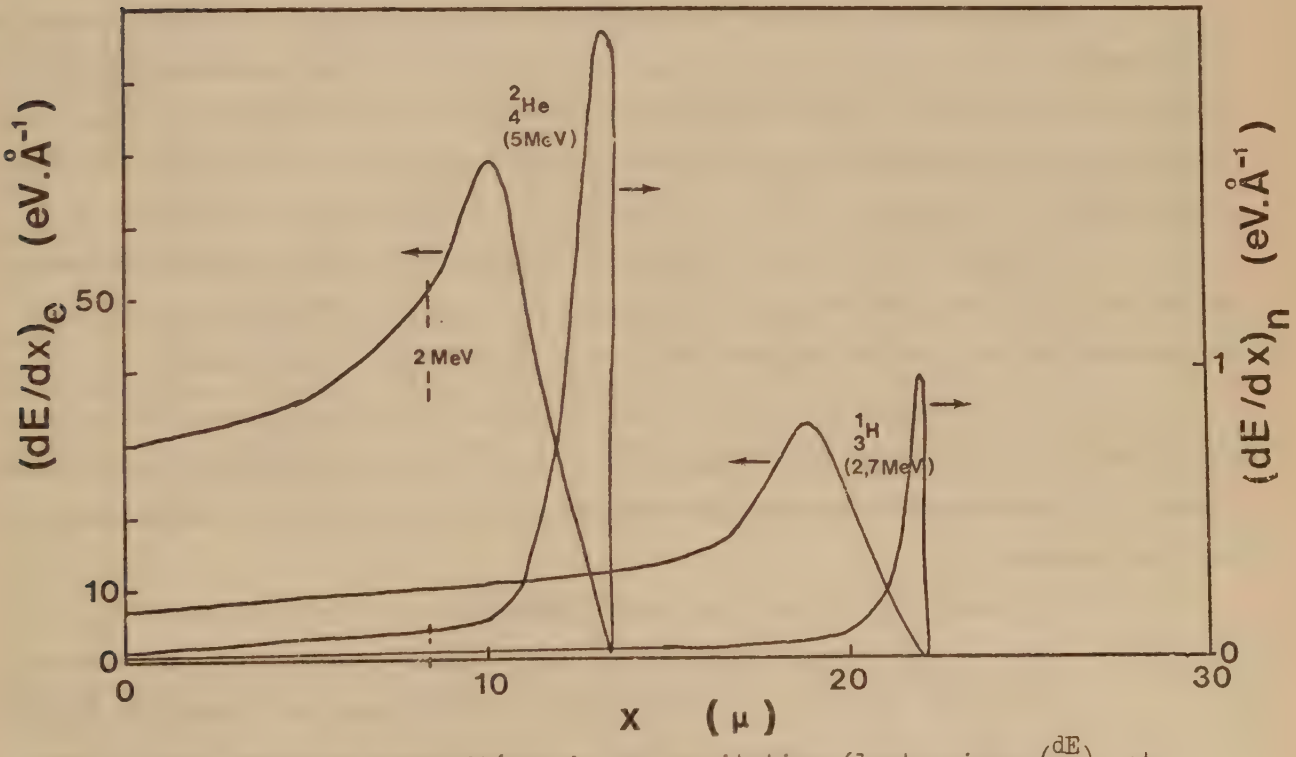


Figure 36 - Taux de perte d'énergie par excitation électronique $\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$ et par chocs atomiques $\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$ pour des $^{2}_{4}H_e$ (de 5 et 2 MeV) et des $^{1}_{3}H$ (de 2,7 MeV).

page 46). Le volume d'amorphisation a été trouvé égal à 3.10^{-17} cm^3, c'est-à-dire qu'environ $1,8.10^6$ atomes sont concernés par le passage d'un fragment de fission.

Les irradiations à basse température sont plus complexes à interpréter. On peut en effet distinguer trois parties dans les courbes donnant l'évolution de la résistance électrique en fonction de la fluence :

- les fortes fluences où l'augmentation de résistance est lente mais constante ;
- les faibles fluences où l'évolution de ces courbes est conforme à ce que l'on peut attendre au moins qualitativement ;
- les fluences intermédiaires où l'on observe une diminution de la résistance. Cela montre qu'il y a alors deux processus en compétition. Le procesuus de mise en désordre qui se traduit par une augmentation de résistivité est et apparait clairement dans tous les cas. Le processus de remise en ordre qui se traduit par une diminution de résistivité, lui, a une importance variables d'un échantillon à l'autre ; plus précisément il semble dépendre de la géométrie de l'irradiation.

Nous allons examiner maintenant ces trois points.

4.6.1 - Comportement de la résistance aux fortes fluences.

L'augmentation linéaire de résistance, qui n'apparaît clairement dans les irradiations en flux isotrope qu'au delà de 5.10^{14} f.f./cm^2, est manifeste en revanche dès 5.10^{13} f.f./cm^2 dans les irradiations en flux parallèle. Nous allons essayer d'interpréter cette augmentation de résistance aux fortes fluences comme étant la conséquence d'une pulvérisation de l'échantillon. Si tel est le cas la pulvérisation a lieu dès le début de l'irradiation mais le phénomène est masqué par les autres effets de l'irradiation et il ne peut être détecté que sur les mesures faites à basse température à cause de sa faible importance.

Notons cependant que souvent pour expliquer des augmentations de résistivité à haut flux on invoque dans les métaux la mise en solution de précipités d'impuretés. Ce mécanisme ne convient certainement pas dans le cas de l'amorphisation pour deux raisons :

a) la résistivité finale des échantillons est élevée (environ 100 μΩcm). Donc la résistivité intrinsèque des impuretés doit être relativement basse. En effet on a quelques données concernant des impuretés telles que Au, Ag [42] dans Pd_{80} Si_{20}. La résistivité de ces impuretés est de l'ordre de 1 μΩcm/at %. Nos échantillons contiennent moins de 1% d'impuretés. L'augmentation de résistivité attendue par dissolution

de précipités serait donc de l'ordre de 1% alors qu'on observe des augmentations qui atteignent 10% voire plus.

b) lors du début des irradiations c'est-à-dire pour une fluence de 10^{13} f.f./cm^2 pratiquement tous les atomes ont été déplacés au moins une fois. S'il existe des précipités dans l'échantillon ils ont toute chance d'être dissous dès ce moment.

4.6.1.1 - Irradiations en flux parallèle.

Pour nous débarrasser des effets de l'irradiation autres que la pulvérisation extrapolons à $\Phi = 0$ l'augmentation linéaire de résistance sur les courbes de la figure 27 . Ces valeurs extrapolées correspondent aux valeurs asymptôtiques de $\frac{R}{R_o}$ soit $\frac{R_\infty}{R_o}$. Calculons alors les valeurs de :

$$\frac{1}{R_\infty}\left(\frac{dR}{d\Phi}\right)_\infty = \frac{1}{\frac{R_\infty}{R_o}}\left(\frac{d\left(\frac{R}{R_o}\right)}{d\Phi}\right)_\infty$$

pour chacun des échantillons irradiés avec des particules P.E. ou P.R. ; on obtient le tableau II ci-dessous.

Nature des particules	Echantillon	A	B	C	D
	$\frac{R_\infty}{R_o}$	10,72	9,44	1,09	1,36
P.E.	$\frac{1}{R_\infty}\left(\frac{dR}{d\Phi}\right)_\infty$	0,18	0,18	0,19	0,16
P.R.	$\frac{1}{R_\infty}\left(\frac{dR}{d\Phi}\right)_\infty$	0,025	0,033	0,022	0,018

- TABLEAU II -

Valeurs de $\frac{R_\infty}{R_o}$ et de $\frac{1}{R_\infty}\left(\frac{dR}{d\Phi}\right)_\infty$ x 10^{14} cm^2/f.f. pour les échantillons A, B, C, D.

Nous constatons que les valeurs trouvées ne dépendent pratiquement que de la

nature des particules d'irradiation. Compte tenu de ces valeurs on peut calculer le nombre d'atomes éjectés par fragment de fission. Il suffit en effet d'écrire que :

$$\frac{1}{R}\frac{dR}{d\Phi} = -\frac{1}{t}\frac{dt}{d\Phi}$$ où t est l'épaisseur de l'échantillon considéré.

On trouve qu'un fragment de pleine énergie tombant normalement sur un échantillon de 3 μ éjecte (32 000 ± 4 000) atomes alors qu'un fragment ralenti en éjecte (5500 ± 1000) soit 6 à 7 fois moins.

Ces chiffres sont à comparer avec ceux donnés par d'autres auteurs [43]. Ces derniers donnent pour l'uranium métallique le chiffre de 10^3 atomes éjectés en moyenne par un fragment de fission, mais ajoutent qu'un fragment longeant la surface d'un échantillon peut éjecter jusqu'à 5.10^7 atomes (!), ce nombre dépendant fortement de l'état de surface.

Si on se reporte aux courbes de la figure 37 donnant les taux de perte d'énergie par excitation électronique $(\frac{dE}{dx})_e$ et par chocs atomiques $(\frac{dE}{dx})_n$ on constate qu'il n'est pas possible de rendre compte de ce phénomène de pulvérisation sans faire intervenir l'excitation électronique. Plus précisément le tableau III donne pour valeurs de $(\frac{dE}{dx})_e$ et de $(\frac{dE}{dx})_n$ sur les faces d'entrée et de sortie d'un échantillon pour le fragment lourd et le fragment léger, que ces particules soient de pleine énergie ou ralenties. On voit que l'importance globale des chocs atomiques augmente alors que celle de l'excitation électronique est divisée par 2,6 quand on passe des particules P.E. aux particules P.R.

	Pleine énergie				Particules ralenties			
	Face d'entrée		Face de sortie		Face d'entrée		Face de sortie	
	f.f.L	f.f.ℓ	f.f.L	f.f.ℓ	f.f.L	f.f.ℓ	f.f.L	f.f.ℓ
$(\frac{dE}{dx})_e$	1660	1920	1020	1330	780	1060	0	440
$(\frac{dE}{dx})_n$	40	10	80	20	120	30	0	110
	$\Sigma(\frac{dE}{dx})_e = 5930$, $\Sigma(\frac{dE}{dx})_n = 150$				$\Sigma(\frac{dE}{dx})_e = 2280$, $\Sigma(\frac{dE}{dx})_n = 260$			

- TABLEAU III -

Valeurs de $(\frac{dE}{dx})_e$ et de $(\frac{dE}{dx})_n$ en eV/Å pour des particules P.E. et P.R. à l'entrée et à la sortie d'un échantillon de 3μ d'épaisseur.

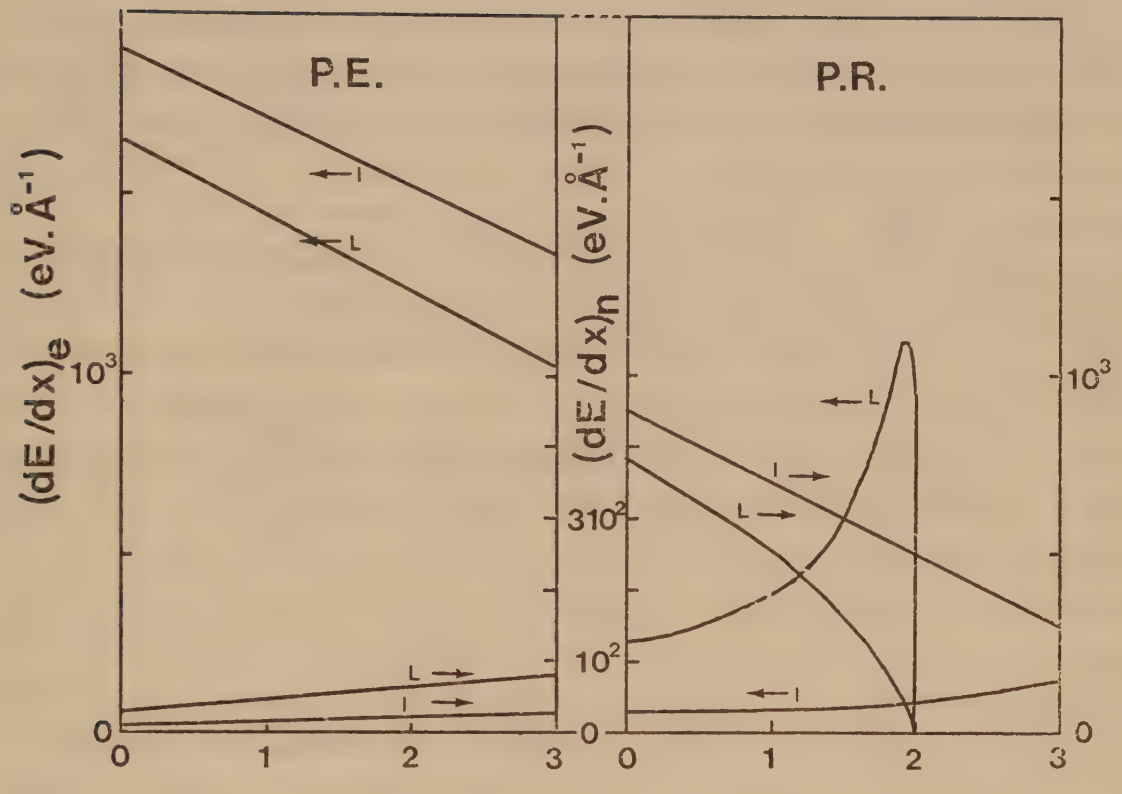


Figure 37 - Taux de perte d'énergie des fragments de fission lourd (L) et léger (ℓ), de pleine énergie (P.E.) ou ralentis (P.R.), dans un échantillon de 3 μ d'épaisseur.

Par quel mécanisme l'excitation électronique peut-elle provoquer la pulvérisation ? Un mécanisme souvent évoqué dans l'endommagement des isolants par irradiation nous semble s'appliquer également ici, c'est celui de la "pointe thermique". Ce mécanisme suppose que le transfert d'énergie des électrons excités aux atomes du réseau est suffisamment efficace pour permettre un échauffement local important. L'énergie minimum à fournir à un atome pour qu'il soit éjecté de la cible est l'énergie de sublimation du matériau. La pulvérisation par l'excitation électronique ne pourra donc avoir lieu que si $(\frac{dE}{dx})_e$ est supérieur à une valeur critique $(\frac{dE}{dx})_{e,o}$. Pour obtenir l'ordre de grandeur de cette valeur critique nous ferons l'hypothèse qui consiste à négliger le rôle des chocs atomiques dans la pulvérisation. Dans ces conditions nous écrirons que le nombre d'atomes éjectés par un fragment de fission à la surface d'un échantillon est proportionnel à $[(\frac{dE}{dx})_e - (\frac{dE}{dx})_{e,o}]$. En tenant compte alors des valeurs du tableau III et du fait que le nombre d'atomes éjectés dans une irradiation P.E. est 6 à 7 fois plus élevé que dans une irradiation P.R., on trouve que $(\frac{dE}{dx})_{e,o}$ est compris entre 700 et 780 eV/Å soit encore entre 1750 et 1950 eV/b, b étant la distance interatomique ($\simeq$ 2,5 Å). Si les collisions atomiques jouent un rôle non négligeable alors on peut simplement dire que $(\frac{dE}{dx})_{e,o}$ est supérieur ou égal à 700 eV/Å. Nous pouvons avoir une idée de l'importance des chocs atomiques dans la pulvérisation en utilisant la théorie de SIGMUND [44]. Cette théorie, établie pour des ions de quelques keV, ne tient compte que des chocs atomiques. Elle permet de calculer le nombre d'atomes éjectés par ion incident. Ce nombre est proportionnel à $(\frac{dE}{dx})_n$ et inversement proportionnel à U_o, énergie de sublimation. Appliqué à notre cas, le calcul de SIGMUND montre qu'un fragment de fission éjecte, par suite des collisions atomiques, un nombre d'atomes de l'ordre de 10 à 100 au maximum. Ceci justifie notre approximation.

Pour avoir une idée de l'énergie qu'il faut dépenser en excitation électronique pour éjecter un atome, imaginons que les atomes éjectés appartiennent à un volume cylindrique de section droite S. Si l'on prend comme section droite du cylindre $S = 10^{-13}$ cm^2, c'est-à-dire un cylindre de 35 Å de diamètre, on trouve qu'il faut dépenser 28 eV/atome. Pour $S = 5.10^{-13}$ cm^2, soit un rayon de 80 Å, on trouve bien sûr 5 fois moins soit 5,5 eV/atome. Une surface de 10^{-13} cm^2 correspond à ce que nous avons trouvé pour l'amorphisation (voir plus loin page 89). L'énergie trouvée doit être plus grande que l'énergie de sublimation (qui est typiquement comprise entre 1 et 6 eV/atome) car le transfert d'énergie des électrons excités au réseau n'est pas parfaitement localisé autour de la trajectoire de la particule, une grande partie est "diluée" dans le réseau par l'intermédiaire des électrons de conduction.

4.6.1.2 - Irradiation en flux isotrope.

Cette irradiation est difficilement comparable à la précédente. En effet les fragments de fission pénêtrent cette fois sous une incidence quelconque dans l'échantillon. D'autre part dans ce cas les échantillons n'ont pas de surface libre, ils sont recouverts par une couche d'uranium elle-même protégée par une couche mince d'or. Ces dépôts jouent un rôle protecteur vis-à-vis de la pulvérisation. On doit donc s'attendre à ce que le nombre d'atomes éjectés ici soit plus petit que dans l'irradiation en flux parallèle. C'est effectivement ce que l'on observe. En effet nous avons porté dans le tableau IV les valeurs de $\frac{R_\infty}{R_o}$ et de $\frac{1}{R_\infty}\left(\frac{dR}{d\Phi}\right)_\infty$, ces valeurs permettent de calculer qu'en moyenne, environ 3000 atomes sont éjectés par un fragment de fission pénétrant dans un échantillon.

N°Echantillon	5	6	7	8
Epaisseur	5,0 μ	6,3 μ	7,4 μ	8,4 μ
$\frac{R_\infty}{R_o}$	4,46	5,68	6,82	7,24
$\frac{1}{R_\infty}\left(\frac{dR}{d\Phi}\right)_\infty$	0,008	0,014	0,012	0,011

- TABLEAU IV -

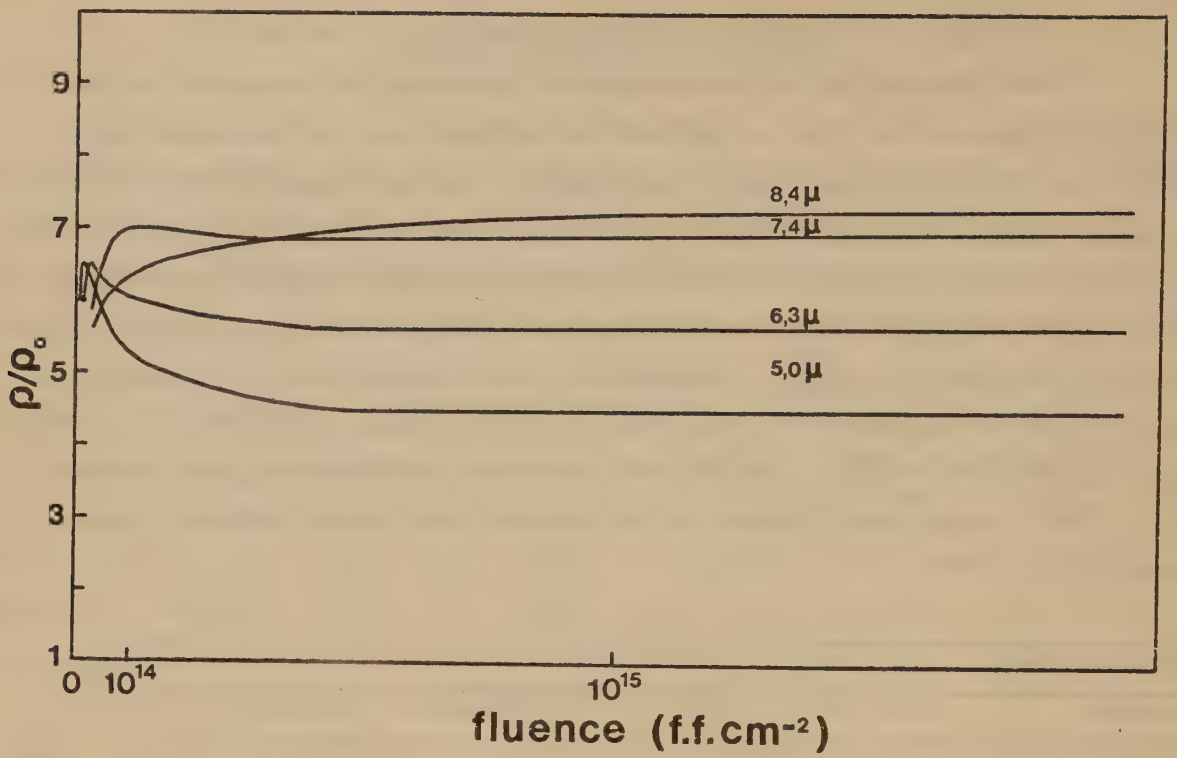
Valeurs de $\frac{R_\infty}{R_o}$ et de $\frac{1}{R_\infty}\left(\frac{dR}{d\Phi}\right)_\infty \times 10^{14}$ cm^2/f.f.

4.6.2 - Comportement aux faibles fluences.

Nous allons maintenant nous intéresser à ce qui se passe au début de l'irradiation. Dans ce qui va suivre nous nous débarrasserons de l'augmentation linéaire de résistance électrique imputée à la pulvérisation en la soustrayant des différentes courbes $\frac{R}{R_o} = f(\Phi)$ ce qui donne les nouvelles courbes des figures 38a et 38b.

4.6.2.1 - Irradiation en flux parallèle (T = 32 K).

Sur la figure 38 nous constatons que la résistivité des échantillons initialement amorphes par trempe depuis l'état liquide (C et D) augmente. C'est-à-dire que l'irradiation introduit un désordre plus grand que la trempe rapide.



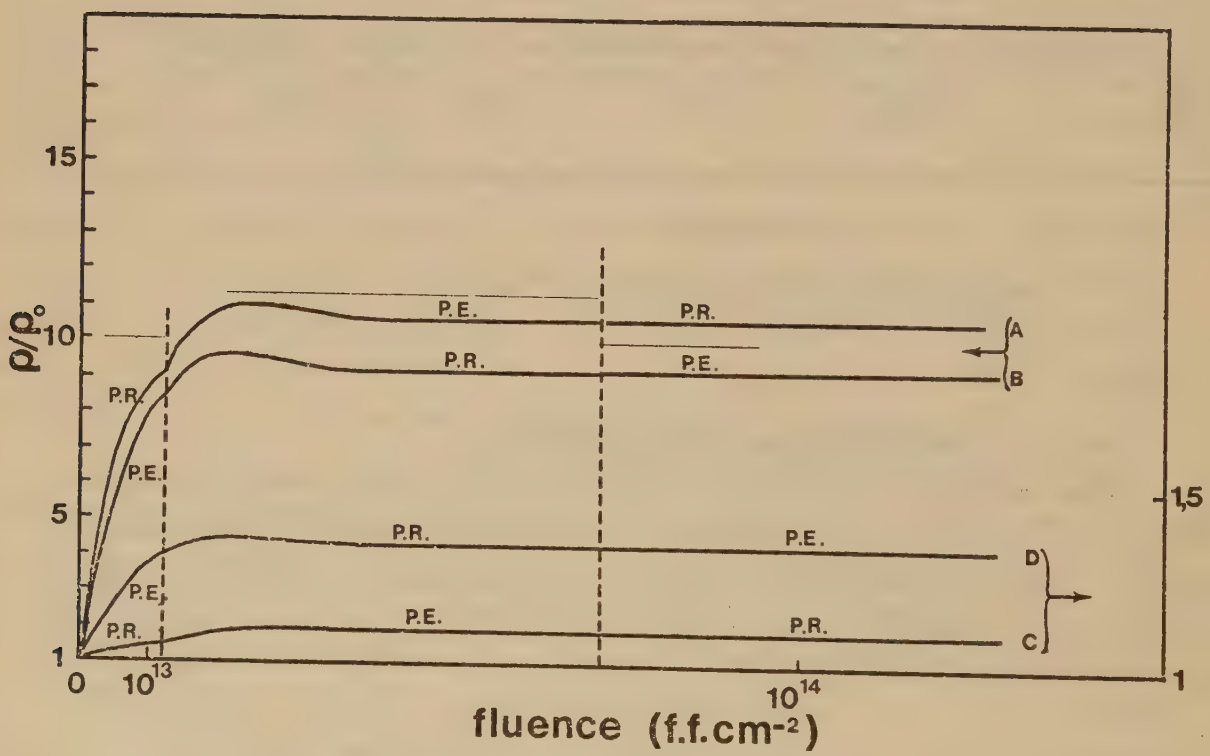


Figure 38 - Evolution du rapport $\frac{\rho}{\rho_o}$ en fonction de la fluence de fragments de fission.

a) pour l'irradiation en flux isotrope à 20 K,

b) pour l'irradiation en flux parallèle à 32 K.

Ceci confirme l'idée que l'état amorphe n'est pas unique et que la résistivité est très sensible à l'ordre local.

En ce qui concerne les échantillons initialement cristallins nous avons déjà noté (point E de la page 54)que les pentes à l'origine des courbes $\frac{R}{R_o} = f(\Phi)$ étaient très voisines. Or si l'on regarde les courbes de la figure 39 donnant pour ces deux échantillons $(\frac{dE}{dx})_e$ et $\frac{d\nu}{dx}$ on constate que pour l'échantillon A (qui au début de l'expérience est irradié avec des particules freinées)l'importance des collisions atomiques est bien plus grande que pour l'échantillon B (qui lui au début de l'expérience est irradié avec des particules de pleine énergie) pour lequel en revanche l'excitation électronique est prépondérante. Quantitativement dans l'échantillon A l'énergie cédée au réseau est en moyenne de 0,6 MeV tandis que dans l'échantillon B elle est de 1,8 MeV. Par conséquent on peut dire que à la fois les chocs atomiques et l'excitation électronique provoquent la mise en désordre du matériau.

D'après la relation (2) du § 4.3 on peut écrire :

$$\left[\frac{d}{d\Phi} \left(\frac{\rho}{\rho_o} \right) \right]_{\Phi = o} = \frac{\delta\rho}{\rho_o} \frac{v}{t}$$

où v est le volume moyen amorphisé par un fragment de fission dans un échantillon d'épaisseur t. Cette relation s'étend au cas où il y a deux processus d'amorphisation, à savoir chocs atomiques et excitation électronique, auquel cas on peut écrire :

$$\left[\frac{d}{d\Phi} \left(\frac{\rho}{\rho_o} \right) \right]_{\Phi = o} = \frac{\delta\rho_e}{\rho_o} \frac{v_e}{t} + \frac{\delta\rho_n}{\rho_o} \frac{v_n}{t} . \qquad (13)$$

Les quantités $\delta\rho_e$ et $\delta\rho_n$ pouvant a priori être différentes dans la mesure où l'état amorphe obtenu dépend du processus d'amorphisation.

Cette relation n'est évidemment pas suffisante pour évaluer $\frac{\delta\rho_e}{\rho_o}$, $\frac{\delta\rho_n}{\rho_o}$, v_e et v_n. Nous allons essayer d'établir d'autres relations en utilisant le changement de pente des courbes $\frac{R}{R_o} = f(\Phi)$ au premier déplacement des écrans pour $\Phi = \Phi_1$.

Pour cela nous allons supposer que dans nos échantillons de 3 μ d'épaisseur l'endommagement est à peu près homogène, c'est-à-dire ne dépend pas de la profondeur x dans l'échantillon. Nous allons désigner par C_e et C_n les concentrations volumiques des phases amorphes créées respectivement par excitation électronique et par chocs atomiques. Nous poserons $q_e = \frac{v_e}{t}$ et $q_n = \frac{v_n}{t}$, q_e et q_n ont la dimension d'une surface. Enfin nous supposerons qu'un élément de volume touché une première fois par une cascade de déplacement par exemple et ensuite soumis aux effets de l'excitation électronique se trouvera dans le même état

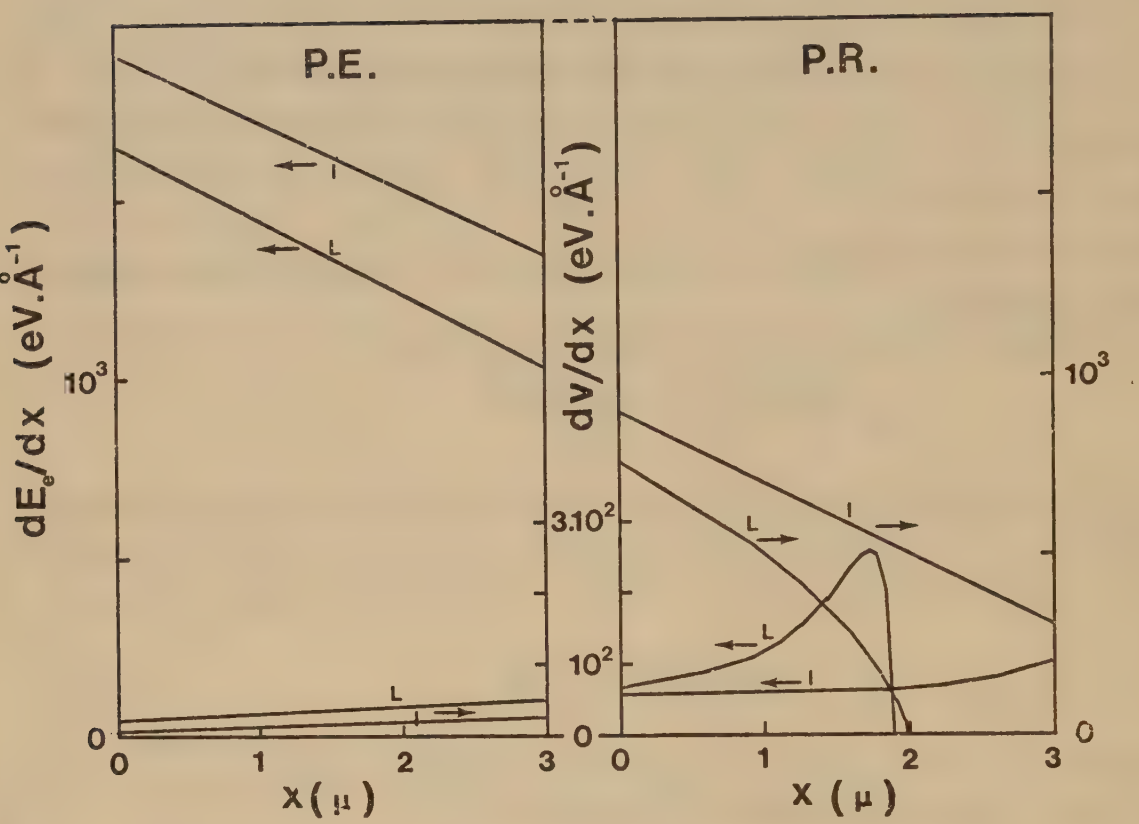


Figure 39 - Freinage électronique et énergie cédée au réseau dans des échantillons de 3 μ d'épaisseur irradiés par des fragments de fission léger (ℓ) et lourd (L) de pleine énergie (P.E.) ou ralentis (P.R.).

que s'il avait uniquement été touché par l'excitation électronique, c'est en d'autres termes dire qu'un processus efface l'autre. Cette hypothèse nous semble plausible au moins en ce qui concerne les collisions atomiques. En effet le nombre d'atomes déplacés ou encore l'étendue d'une cascade de déplacements ne dépend pas de la nature cristalline ou non de la cible, au moins dans le cadre de la théorie de LINDHARD sur laquelle nous nous appuyons ici (voir page 62).

Dans ces conditions C_e et C_n satisfont aux équations :

$$\frac{dC_e}{d\Phi} = q_e\,(1 - C_e) - q_n\,C_e$$
$$\frac{dC_n}{d\Phi} = q_n\,(1 - C_n) - q_e\,C_n \qquad (14)$$

La solution de ce système pour $\Phi \leq \Phi_1$ est :

$$C_e = \frac{q_e}{q_e + q_n}\left[1 - e^{-(q_e + q_n)\,\Phi}\right]$$
$$C_n = \frac{q_n}{q_e + q_n}\left[1 - e^{-(q_e + q_n)\,\Phi}\right].$$

Pour $\Phi \geq \Phi_1$, q_e et q_n deviennent q'_e et q'_n, alors la solution devient, en posant $C_{e1} = C_e\,(\Phi_1)$ et $C_{n1} = C_n(\Phi_1)$:

$$C_e = \frac{q'_e}{q'_e + q'_n}\left[1 - e^{-(q'_e + q'_n)(\Phi - \Phi_1)}\right] + C_{e1}\,e^{-(q'_e + q'_n)(\Phi - \Phi_1)}$$
$$C_n = \frac{q'_n}{q'_e + q'_n}\left[1 - e^{-(q'_e + q'_n)(\Phi - \Phi_1}\right] + C_{n1}\,e^{-(q'_e + q'_n)(\Phi - \Phi_1)}.$$

Dans ce modèle on a donc :

$$\rho = \rho_o + \frac{\delta\rho_e}{\rho_o}\,C_e + \frac{\delta\rho_n}{\rho_o}\,C_n$$

c'est-à-dire pour $\Phi \leq \Phi_1$:

$$\frac{d\rho}{d\Phi} = (\delta\rho_e\,q_e + \delta\rho_n\,q_n)\,e^{-(q_e + q_n)\,\Phi} = (\delta\rho_e\,q_e + \delta\rho_n\,q_n) - (q_e + q_n)\,(\rho - \rho_o) \qquad (15)$$

et pour $\Phi \geq \Phi_1$:

$$\frac{d\rho}{d\Phi} = (\delta\rho_e\,q'_e + \delta\rho_n\,q'_n) - (q'_e + q'_n)\,(\rho - \rho_o)\ . \qquad (16)$$

Ainsi si l'on trace $\frac{d\,\frac{\rho}{\rho_o}}{d\Phi}$ en fonction de $\frac{\rho}{\rho_o}$ on doit obtenir deux segments de droite de pentes différentes.

Nous avons tracé ces courbes pour les échantillons A et B sur les figures 40 et 41. Pour l'échantillon B nous avons effectivement deux segments de droite, mais ce n'est pas le cas pour l'échantillon A.

Or si nous regardons la figure 39 qui donne $(\frac{dE}{dx})_e$ et $\frac{d\nu}{dx}$ pour des particules P.E. et P.R., nous constatons que dans une irradiation P.R. l'endommagement ne peut être homogène, c'est-à-dire que notre modèle ne s'applique pas. En revanche pour une irradiation P.E., $(\frac{dE}{dx})_e$ et $\frac{d\nu}{dx}$ varient lentement dans l'épaisseur de l'échantillon et l'endommagement doit être à peu près homogène.

Ainsi pour l'échantillon A irradié par des particules P.R. pour les fluences inférieures à Φ_1, les quantités C_{e1} et C_{n1} ne sont plus constantes avec x et l'équation (16) ne s'applique plus. Pour cet échantillon les seules données que nous pourrons utiliser sont la pente de la tangente à l'origine de $\rho(\Phi)$ (cf équation 13).

$$\left(\frac{d\,\frac{\rho}{\rho_o}}{d\Phi}\right)_o = \frac{\delta\rho_{eA}}{\rho_{oA}}\, q_{e\ PR} + \frac{\delta\rho_{nA}}{\rho_{oA}}\, q_{n\ PR} \qquad (17)$$

et la valeur asymptotique de ρ en irradiation P.E. que l'on tire de la figure 40

$$\frac{\rho_{\infty\ PE}}{\rho_{oA}} = 1 + \frac{\delta\rho_{eA}}{\rho_{oA}}\,\frac{q_{e\ PE}}{q_{e\ PE} + q_{n\ PE}} + \frac{\delta\rho_{nA}}{\rho_{oA}}\,\frac{q_{n\ PE}}{q_{e\ PE} + q_{n\ PE}} \qquad (18)$$

Pour l'échantillon B en revanche nous pourrons utiliser la pente à l'origine de $\rho(\Phi)$:

$$\left(\frac{d\,\frac{\rho}{\rho_o}}{d\Phi}\right)_o = \frac{\delta\rho_{eB}}{\rho_{oB}}\, q_{e\ PE} + \frac{\delta\rho_{nB}}{\rho_{oB}}\, q_{n\ PE} \qquad (19)$$

les tangentes de la courbe $\rho(\Phi)$ pour $\Phi = \Phi_1 - \varepsilon$ et $\Phi = \Phi_1 + \varepsilon$:

$$\left(\frac{d\,\frac{\rho}{\rho_o}}{d\Phi}\right)_{\Phi_{1-}} = \frac{\delta\rho_{eB}}{\rho_{oB}}\, q_{e\ PE} + \frac{\delta\rho_{nB}}{\rho_{oB}}\, q_{n\ PE} - (q_{e\ PE} + q_{n\ PE})\left(\frac{\rho_{1B}}{\rho_{oB}} - 1\right) \qquad (20)$$

$$\left(\frac{d\,\frac{\rho}{\rho_o}}{d\Phi}\right)_{\Phi_{1+}} = \frac{\delta\rho_{eB}}{\rho_{oB}}\, q_{e\ PR} + \frac{\delta\rho_{nB}}{\rho_{oB}}\, q_{n\ PR} - (q_{e\ PR} + q_{n\ PR})\left(\frac{\rho_{1B}}{\rho_{oB}} - 1\right) \qquad (21)$$

et enfin la valeur asymptotique de ρ en irradiation P.E. (figure 41) :

$$\frac{\rho_{\infty\ PE}}{\rho_{oB}} = 1 + \frac{\delta\rho_{eB}}{\rho_{oB}}\,\frac{q_{e\ PE}}{q_{e\ PE} + q_{n\ PE}} + \frac{\delta\rho_{nB}}{\rho_{oB}}\,\frac{q_{n\ PE}}{q_{e\ PE} + q_{n\ PE}} \qquad (22)$$

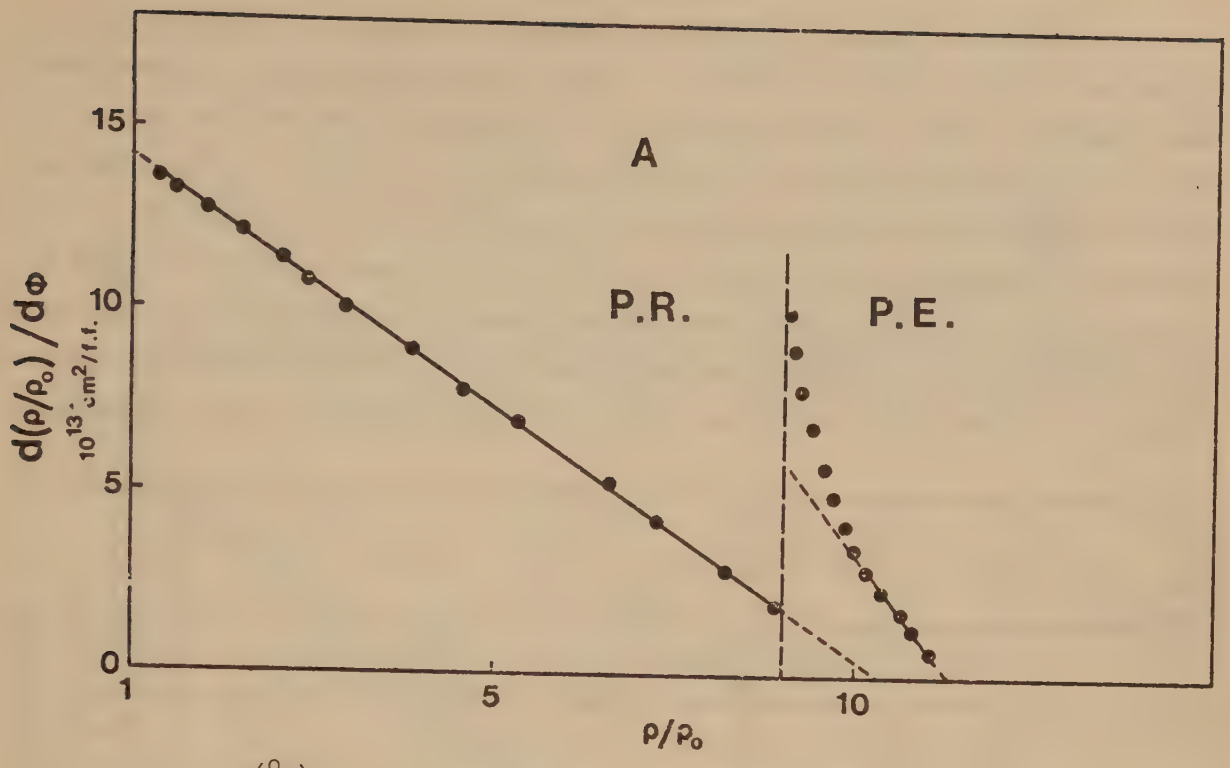


Figure 40 - $\frac{d(\frac{\rho}{\rho_o})}{d\Phi}$ en fonction de $\frac{\rho}{\rho_o}$ au cours de l'irradiation de l'échantillon **A.**

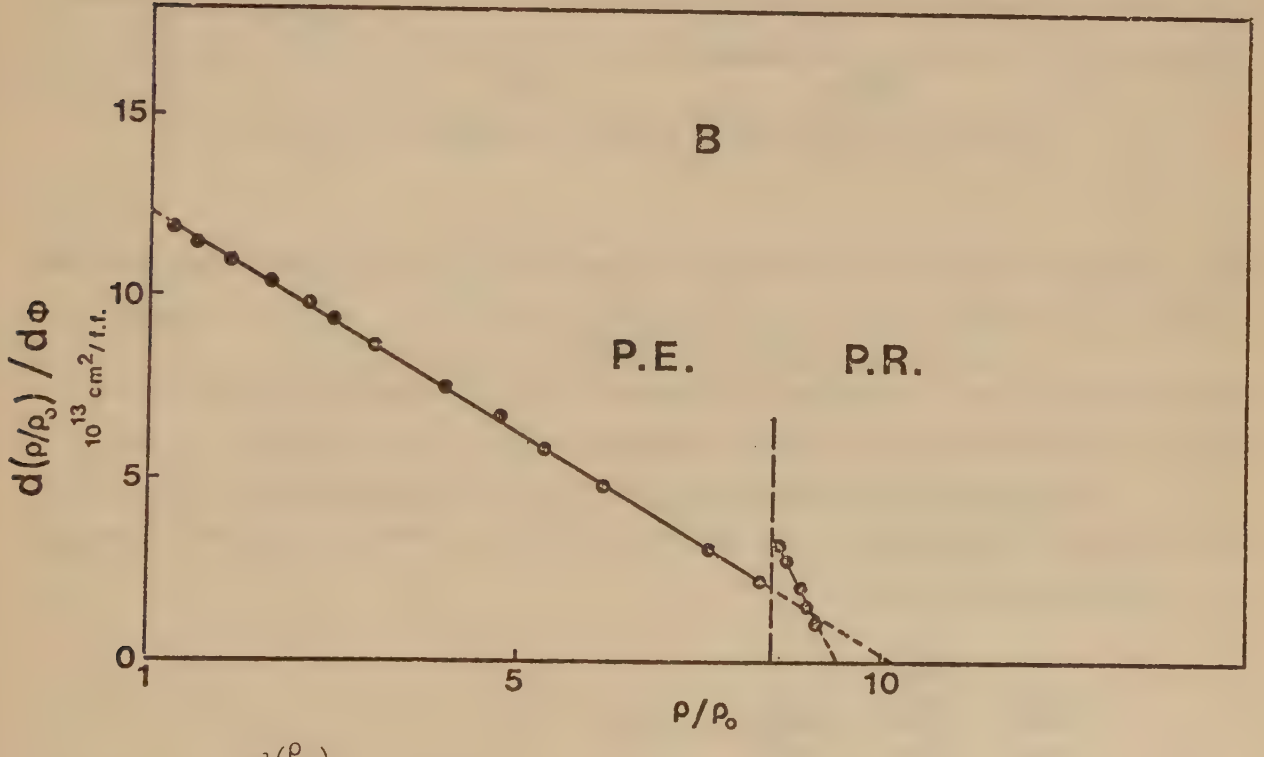


Figure 41 - $\frac{d(\frac{\rho}{\rho_o})}{d\Phi}$ en fonction de $\frac{\rho}{\rho_o}$ au cours de l'irradiation de l'échantillon B.

Toutes ces valeurs remarquables tirées des courbes des figures 40 et 41 ont été reportées dans le tableau V. Dans ce tableau nous avons reporté ces mêmes quantités pour les échantillons C et D. Toutefois pour ces deux échantillons, qui rappelons-le étaient initialement amorphe par trempe, les valeurs des quantités $\frac{d\rho/\rho_o}{d\Phi}$ sont entachées d'une erreur expérimentale importante car les variations de résistance sont petites. La figure 42 où nous avons tracé $\frac{d\rho/\rho_o}{d\Phi}$ en fonction de $\frac{\rho}{\rho_o}$ pour ces échantillons montre l'importance des barres de dispersion. Enfin toujours dans ce tableau nous avons mentionné entre parenthèse les quantités inutilisables dans notre calcul par suite de la non homogénéité des irradiations.

$\frac{d\frac{\rho}{\rho_o}}{d\Phi}$ en 10^{-13} $cm^2/f.f.$	$\Phi = 0$	$\Phi = \Phi_{1-}$	$\Phi = \Phi_{1+}$	$\frac{\rho}{\rho_o}$	$\Phi = \Phi_1$	$\Phi = \infty$ P.E.	$\Phi = \infty$ P.R.
A	14,2	(1,9)	(6,9)	A	(9,02)	11,28	(10,2)
B	12,3	2,1	3,5	B	8,52	10,04	(9,4)
C	0,12	(0,02)	(0,12)	C	(1,06)	1,11	(1,072)
D	0,76	0,07	0,28	D	1,3	1,34	(1,372)

- TABLEAU V -

Valeur de $\frac{d\frac{\rho}{\rho_o}}{d\Phi}$ et de $\frac{\rho}{\rho_o}$ pour les échantillons A,B,C,D.

Nous disposons ainsi de six équations auxquelles il faut en ajouter une septième :

$$q_{n\ P.R.} = 3\ q_{n\ P.E.} \qquad (23)$$

En effet nous avons vu que dans l'irradiation P.E. l'énergie cédée au réseau était de 0,6 MeV tandis que dans l'irradiation P.R., elle était de 1,8 MeV.

Nous avons fait intervenir ρ_{oA} et ρ_{oB}, ces deux quantités n'ont en effet aucune raison d'être égales, car elles dépendent de l'état initial des échantillons. Cependant nous avons :

$$\frac{\rho_{oA}}{\rho_{oB}} = \frac{\frac{\rho_\infty}{\rho_{oB}}}{\frac{\rho_\infty}{\rho_{oA}}} = \frac{10,04}{11,28} = 0,89$$

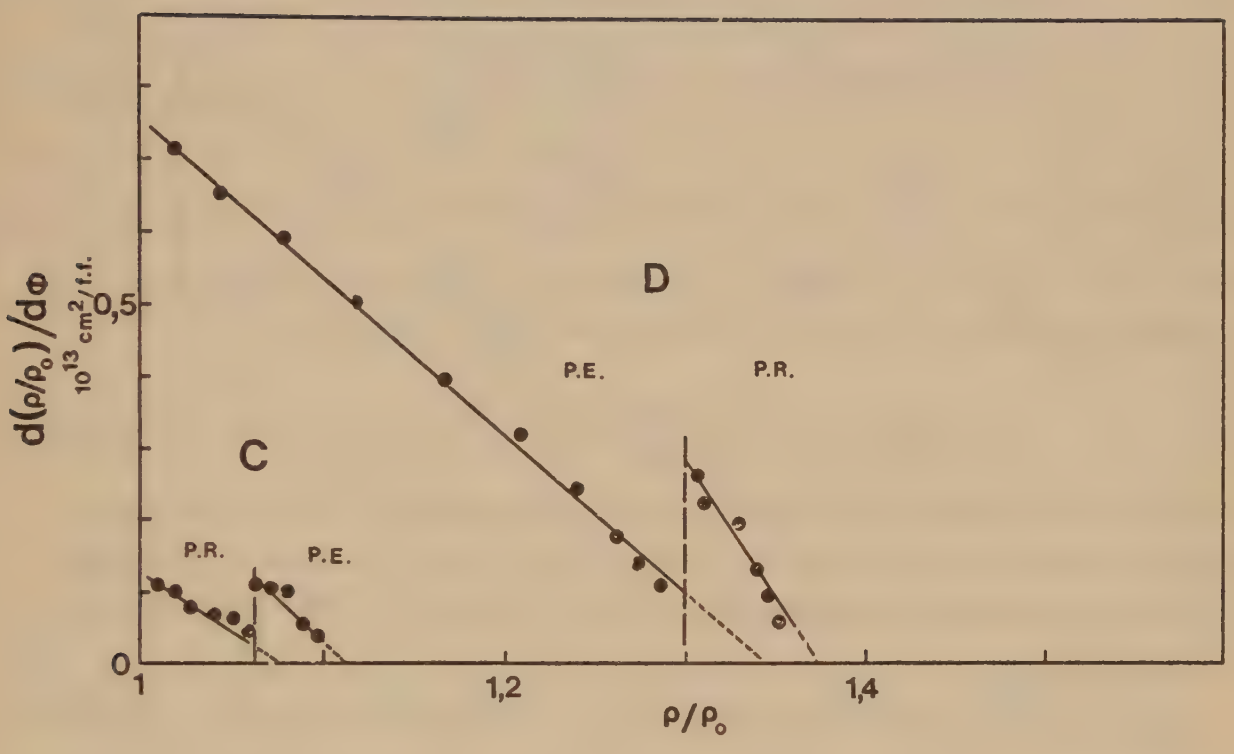


Figure 42 - $\frac{d(\frac{\rho}{\rho_o})}{d\Phi}$ en fonction de $\frac{\rho}{\rho_o}$ au cours de l'irradiation des échantillons C et D initialement amorphes par trempe.

d'où $$\frac{\delta\rho_B}{\rho_{oB}} = \frac{\rho_\infty}{\rho_{oB}} - 1 = \frac{\rho_{oA}}{\rho_{oB}} \left[\frac{\delta\rho_A}{\rho_{oA}} + 1 - \frac{\rho_{oB}}{\rho_{oA}} \right] .$$

Les équations (17) à (23) ne sont pas toutes indépendantes. Ainsi

(18) et (19) donnent $q_{e\ PE} + q_{n\ PE} = 1{,}36.10^{-13}\ cm^2/f.f.$

(19) et (22) donnent $q_{e\ PE} + q_{n\ PE} = 1{,}36.10^{-13}\ cm^2/f.f.$

(19) et (20) donnent $q_{e\ PE} + q_{n\ PE} = 1{,}35.10^{-13}\ cm^2/f.f.$

(17) et (21) donnent $q_{e\ PR} + q_{n\ PR} = 1{,}2.10^{-13}\ cm^2/f.f.$

En utilisant maintenant (23) et en remarquant que $q_{e\ PE} > q_{e\ PR}$, on obtient :

$$\frac{\delta\rho_{eA}}{\rho_{oA}} = 9{,}4 \quad \text{et} \quad \frac{\delta\rho_{eB}}{\rho_{oB}} = 8{,}3, \text{ et aussi } \frac{\delta\rho_{nA}}{\rho_{oA}} \geq 12 \quad \text{et} \quad \frac{\delta\rho_{nB}}{\rho_{oB}} \geq 10{,}6 .$$

Ces valeurs de $\frac{\delta\rho_e}{\rho_o}$ sont à comparer aux valeurs de $\frac{\delta\rho}{\rho_o}$ pour les échantillons A et B amorphe par trempe que nous avions mesurées avant irradiation :

$$\frac{\delta\rho_A}{\rho_{oA}} = 8{,}6 \quad , \quad \frac{\delta\rho_B}{\rho_{oB}} = 8{,}0 .$$

Les valeurs de résistivité obtenues après irradiations sont donc supérieures à celles obtenues par trempe depuis l'état liquide. Ceci est conforme à ce nous écrivions au début de ce paragraphe au vu des courbes $\frac{\rho}{\rho_o} = f(\Phi)$ pour les échantillons C et D.

En résumé l'analyse des irradiations en flux parallèle nous a permis de trouver les volumes d'action d'un fragment de fission de pleine énergie et d'un fragment de fission ralenti dans nos échantillons de trois microns d'épaisseur. Nous ne pouvons toutefois, sans faire d'hypothèse supplémentaire, dire quelles sont les parts respectives de l'excitation électronique et des chocs atomiques sur l'amorphisation par irradiation. En revanche nous avons montré que l'état amorphe résultant des collisions atomiques avait une résistivité supérieure à celle de l'état amorphe résultant de l'excitation électronique. Ces états amorphes sont tous deux plus désordonnés que l'état amorphe obtenu par trempe rapide depuis l'état liquide.

Pour pouvoir calculer les volumes V_e et V_n relatifs à l'amorphisation par excitation électronique et par choc atomique nous allons supposer, comme dans le cas de la pulvérisation, que l'excitation peut amorphiser si le taux de perte d'énergie $(\frac{dE}{dx})_e$ est supérieur à une valeur critique $(\frac{dE}{dx})_{e.c.}$. Cette hypothèse nous semble raisonnable et rappelle la condition de la formation des traces dans les isolants [22]. En écrivant alors que $q_e \propto [(\frac{dE}{dx})_e - (\frac{dE}{dx})_{e.c}]$

on calcule à l'aide des équations ci-dessus $q_{e\ PE}/q_{n\ PE}$, $q_{e\ PR}/q_{n\ PR}$, ainsi que $\frac{\delta\rho_{nA}}{\rho_{oA}}$ et on en déduit V_e et V_n. Le tableau VI donne ces valeurs pour $(\frac{dE}{dx})_{e.c}$ = 1000 eV/Å, 750 eV/Å, 500 eV/Å et 250 eV/Å.

$(\frac{dE}{dx_o})_e$ eV/Å	$\frac{q_{e\ PE}}{q_{n\ PE}}$	$\frac{q_{e\ PR}}{q_{n\ PR}}$	$\frac{\delta\rho_{nA}}{\rho_{oA}}$	V_e $10^{-17}cm^3$	V_n $10^{-17}cm^3$
1000	2,5	~ 0	12	3,2	6,7
750	2,6	0,05	12	3,6	6,7
500	3	0,15	12,3	4,2	5,8
250	3,5	0,29	12,7	4,25	5,6

- TABLEAU VI -

Valeurs des quantités $\frac{q_{e\ PE}}{q_{n\ PE}}$, $\frac{q_{e\ PR}}{q_{n\ PR}}$, $\frac{\delta\rho_{nA}}{\rho_{oA}}$, V_e et V_n en fonction du choix de $(\frac{dE}{dx})_{e.c}$.

Ce tableau montre que les résultats ne sont pas très sensibles à la valeur que l'on attribue à $(\frac{dE}{dx})_{e.c}$ entre 250 eV/Å et 1000 eV/Å et que le volume d'action d'un fragment de fission est en fait de l'ordre de 10.10^{-17} cm^3 à 32 K.

4.6.2.2 - Irradiations en flux isotrope (T = 21 K).

Dans ce cas l'irradiation est inhomogène. En effet l'énergie déposée par unité de longueur dans l'épaisseur des échantillons par suite des chocs atomiques a déjà été calculée (équation 12 du § 4.4.4.1) :

$$q_n(x) = \frac{1}{2}\left[Q_n(x)+Q_n(t-x)\right].$$

Cette quantité varie peu avec x comme le montre la figure 35. En revanche l'énergie "utile" déposée par excitation électronique c'est-à-dire celle qui peut conduire à l'amorphisation ($\frac{dE}{dx} > (\frac{dE}{dx})_c$) est telle que (cf équation (11) et annexe V) :

$$q_e(x) = \frac{1}{2}\left[Q_e(x) + Q_e(t-x)\right] \text{ avec } Q_e(x) = \int_x^{R_m} \frac{1}{r}\left[(\frac{dE}{dr})_e - (\frac{dE}{dr})_{e.c}\right] dr .$$

Nous avons représenté $q_e(x)$ pour les échantillons 5, 6, 7, 8 sur la figure 43.

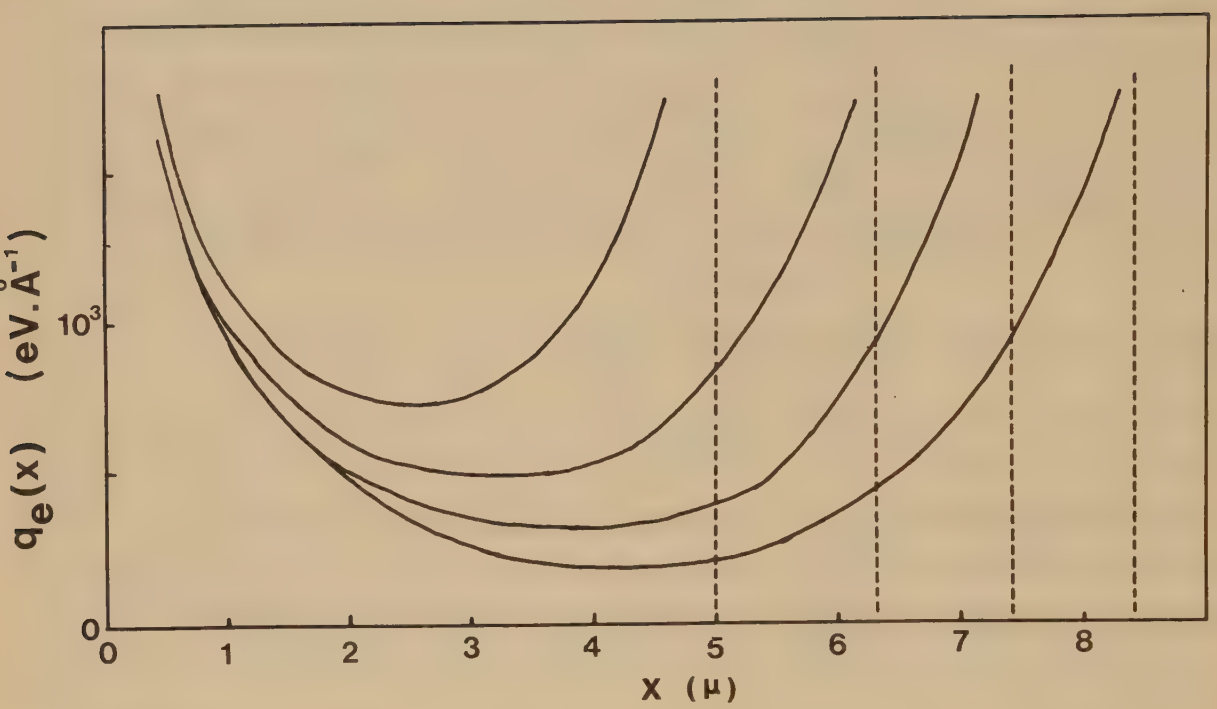


Figure 43 - Energie déposée par excitation électrcnique $q_e(x) = \frac{1}{2}[Q_e(x)+Q_e(t-x)]$ dans un échantillon d'épaisseur t lorsque l'on prend un seuil de 500 eV/Å (voir page 87).

$(\frac{dE}{dx_o})_{e.c}$ eV/Å	5		6		7		8		A ou B (P.E.)		A ou B (P.R.)	
	$\overline{q_n}$	$\overline{q_e}$	$\overline{q_n}$	$\overline{q_e}$	$\overline{q_n}$	$\overline{q_e}$	$\overline{q_n}$	$\overline{q_e}$	$\overline{q_n}$	$\overline{q_e}$	$\overline{q_n}$	$\overline{q_e}$
1000	1,2	0,65	1,05	0,50	0,90	0,45	0,80	0,40	0,4	1	1,2	0
750	1,2	0,75	1,05	0,60	0,90	0,50	0,80	0,45	0,4	1	1,2	~ 0
500	1,1	0,85	0,95	0,65	0,80	0,60	0,70	0,50	0,35	1,05	1,05	0,15
250	1,0	0,85	0,90	0,75	0,75	0,65	0,65	0,50	0,30	1,1	0,9	0,3

- TABLEAU VII -

Valeurs de $\overline{q_n}$ et de $\overline{q_e}$ (en 10^{-13} cm^2) pour les échantillons 5, 6, 7, 8 et pour l'échantillon A en début d'irradiation.

Il est clair alors que l'on ne peut plus considérer l'irradiation comme homogène. D'ailleurs la courbe $\frac{dR/R_o}{d\Phi}$ en fonction de $\frac{R}{R_o}$ s'écarte notablement d'une droite. Nous ne pouvons donc utiliser comme donnée expérimentale simple que la pente à l'origine des courbes $\frac{R}{R_o} = f(\Phi)$ pour lesquelles la relation (13) s'applique :

$$\left[\frac{d}{d\Phi}\left(\frac{\rho}{\rho_o}\right)\right]_{\Phi=o} = \frac{\delta\rho_e}{\rho_o}\,\frac{v_e(t)}{t} + \frac{\delta\rho_n}{\rho_o}\,\frac{v_n(t)}{t} = \frac{\delta\rho_e}{\rho_o}\,\overline{q_e} + \frac{\delta\rho_n}{\rho_o}\,\overline{q_n} \quad .$$

Le tableau VII donne pour les échantillons 5, 6, 7, 8 les valeurs de $\overline{q_n}$ et de $\overline{q_e}$ calculées pour les quatre valeurs de $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{e.c}$ déjà utilisées.

Pour pouvoir comparer les valeurs calculée de $\frac{\delta\rho_e}{\rho_o}\,\overline{q_e} + \frac{\delta\rho_n}{\rho_o}\,\overline{q_n}$ aux valeurs expérimentales de $\left(\frac{d\rho/\rho_o}{d\Phi}\right)_e$ il faut connaître pour chacun des échantillons $\frac{\delta\rho_e}{\rho_o}$ et $\frac{\delta\rho_n}{\rho_o}$. Or ces valeurs dépendent évidemment de ρ_o qui n'est pas le même pour chaque échantillon, en effet avant chaque irradiation nous avons mesuré le rapport de résistivité de chaque échantillon entre 300 K et 20 K, ces rappots varient comme l'indique le tableau VIII de 2,8 à 4,1 ; c'est-à-dire que l'état cristallin (taille des grains, texture) varie d'un échantillon à l'autre. Nous pouvons toutefois estimer grossièrement ces valeurs de $\frac{\delta\rho}{\rho_o}$. Par exemple pour l'échantillon 5 :

$$\frac{\delta\rho_{e\,5}}{\rho_{o\,5}} = \frac{\rho_\infty}{\rho_{o\,5}} - 1 = \frac{\rho_\infty}{\rho_{oA}} \times \frac{\rho_{oA}}{\rho_{o5}} - 1, \text{ avec } \frac{\rho_\infty}{\rho_{oA}} = 1 + \frac{\delta\rho_{eA}}{\rho_{oA}} = 10{,}4$$

et $$\left(\frac{\rho_{oA}}{\rho_{o5}}\right)_{20\ K} = \frac{(\rho_{oA})_{20\ K}}{(\rho_{oA})_{300\ K}} \times \frac{(\rho_{oA})_{300\ K}}{(\rho_{o5})_{300\ K}} \times \frac{(\rho_{o5})_{300\ K}}{(\rho_{o5})_{20\ K}} \quad ,$$

nous avons mesuré $\frac{(\rho_{oA})_{300\ K}}{(\rho_{oA})_{20\ K}} = 4{,}1$ et $\frac{(\rho_{o5})_{300\ K}}{(\rho_{o5})_{20\ K}} = 2{,}9$. En ce qui concerne $\frac{(\rho_{oA})_{300\ K}}{(\rho_{o5})_{300\ K}}$ nous pouvons simplement dire que ce rapport est inférieur à 1, donc $\frac{\delta\rho_{e5}}{\rho_{o5}} \leq 6{,}3$. Le même calcul avec l'échantillon B comme référence donne $\frac{\delta\rho_{e5}}{\rho_{o5}} \leq 5{,}9$.

Le tableau VIII regroupe les valeurs de $\left(\frac{d\rho/\rho_o}{d\Phi}\right)_o$ données d'une part par l'expérience et d'autre part par le calcul à partir des valeurs du tableau et des valeurs de $\frac{\delta\rho_e}{\rho_o}$ et $\frac{\delta\rho_n}{\rho_o}$ estimées pour chaque échantillon ; dans ce tableau on a pris $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{e.c} = 750$ eV/Å.

	A	B	5	6	7	8
$\frac{(\rho_o)_{300\ K}}{(\rho_o)_{20\ K}}$	4,1	3,9	2,9	2,8	3,0	3,3
$\frac{\delta\rho_e}{\rho_o}$	9,4	8,3	~ 5,9	~ 5,7	~ 6,1	~ 6,9
$\frac{\delta\rho_n}{\rho_o}$	12	10,6	~ 7,6	~ 7,3	~ 7,9	~ 8,8
$\left(\frac{d\frac{\rho}{\rho_o}}{d\Phi}\right)_o$ expé.	14,2	12,3	19,1	11,5	9,9	9,7
$\left(\frac{d\frac{\rho}{\rho_o}}{d\Phi}\right)_o$ calc.	14,2	12,3	~ 13,7	~ 11,1	~ 10,2	~ 10,1

- TABLEAU VIII -

Valeurs de $\left(\frac{d\frac{\rho}{\rho_o}}{d\Phi}\right)_o$ calculées comparées aux valeurs expérimentales.

On constate que l'accord n'est pas trop mauvais hormis l'échantillon 5. Si l'on effectue le même calcul avec d'autres valeurs de $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{e.c}$ les variations enregistrées dans les résultats ne sont pas significatives. On ne peut donc préciser avec cette expérience la valeur de $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{e.c}$.

4.6.3 - Comportement aux fluences intermédiaires.

Dans l'irradiation en flux isotrope il apparait clairement qu'entre 10^{13} et 5.10^{14} f.f./cm^2 un phénomène de remise en ordre intervient (revoir figure 38a). Le volume affecté apparait donc comme étant d'au moins un ordre de grandeur plus petit que le volume d'amorphisation. Dans l'irradiation en flux parallèle le phénomène est moins marqué (voir figure 38b).Il apparait mieux en irradiation P.E. En effet le tableau IX permet de comparer des valeurs asymptotiques expérimentales de $\frac{\rho}{\rho_o}$ (figure 38) aux valeurs asymptotiques obtenus par extrapolation des courbes des figures 40 et 41 (voir tableau V, page 84).

$(\frac{\rho}{\rho_o})_\infty$		A	B	C	D
P.E.	calc.	11,3	10	1,1	1,34
	expé.	10,6	9,4	1,08	1,33
P.R.	calc.	10,2	9,4	1,07	1,37
	expé.	10,6	9,2	1,08	1,33

- TABLEAU IX -

Comparaison des valeurs de $(\frac{\rho}{\rho_o})_\infty$ mesurées réellement et calculées par extrapolation des courbes des figures 40 et 41.

On constate que la différence entre les valeurs mesurées et calculées sont plus importantes en irradiation P.E. qu'en irradiation P.R., échantillon D mis à part. L'excitation électronique nous semble donc être responsable du phénomène. Un modèle de pointe thermique peut en rendre compte. Dans un tel modèle l'interaction électron-phonon a un temps de relaxation suffisamment court pour permettre aux électrons de céder leur énergie au réseau dans un volume qui reste petit. Au cours de l'irradiation l'amorphisation progressive du matériau a pour conséquence de diminuer ce temps de relaxation et donc de permettre au processus de remise en ordre de prendre de l'importance. Le volume de "recuit" augmente. On montre en annexe VI que ceci permet d'expliquer l'existence d'un maximum sur les courbes de résistivité. D'autre part ce processus étant lié à l'excitation électronique il est plus important au début du parcours du fragment, c'est dire que dans une irradiation en flux isotrope il est important près des surfaces des échantillons. D'un échantillon à l'autre la même épaisseur est intéressée et par conséquent plus l'échantillon est épais moins la diminution de résistivité est sensible. Ceci est conforme à ce que l'on observe. Il reste enfin à expliquer le fait que ce phénomène est plus visible lorsque l'échantillon est soumis à une irradiation isotrope que lorsqu'il est irradié par un flux parallèle de particules. Nous pensons que ceci est dû au fait que nous le mettons en évidence par des mesures de résistivité. En effet dans l'irradiation en flux parallèle l'échantillon est endommagé de façon à peu près uniforme et l'on mesure la

résistivité moyenne d'un mélange homogène ; au contraire dans l'irradiation isotrope l'échantillon n'a pas la même structure en surface et dans sa partie médiane (figure 44) et la zone située près des surfaces peut jouer en quelque sorte le rôle d'un court-circuit.

Il nous semble difficile de donner une explication plus quantitative de ce processus de remise en ordre car les mesures de résistivité qui ont permis de le mettre en évidence ne peuvent guère s'interpréter simplement.

4.7 - IRRADIATIONS A TEMPERATURE ORDINAIRE (environ 400 K).

4.7.1 - Fragments de fission.

Il est illusoire sur l'irradiation à 400 K aux fragments de fission de vouloir faire la même analyse qu'au § 4.6. En effet les mesures de résistance ne sont pas assez précises. Toutefois on peut noter que le volume d'action d'un fragment de fission est notablement inférieur à 400 K à ce qu'il est à 20 K. Il est environ deux à trois fois plus faible puisqu'il est de l'ordre de $3.10^{-17} cm^3$ comme nous l'avons déjà noté (page 61). D'autre part les valeurs de $\frac{R}{R_o}$ atteintes en fin d'irradiation (environ 1,5) sont inférieures au rapport $(\frac{R_a}{R_o})_{400\ K}$ de la résistance mesurée à 400 K d'un échantillon amorphe par trempe au même échantillon cristallin (environ 2). Ceci montre qu'à 400 K l'effet du recuit est important même sur un échantillon de 8,4 μ. Il est confirmé par là que la remise en ordre locale est un effet thermique d'autant plus efficace que la température d'irradiation est élevée.

A titre de comparaison nous avons extraits des publications concernant U_3Si irradié à 60°C [5] les valeurs nécessaires pour tracer la courbe $\frac{R}{R_o} = f(\Phi)$ (fig.45) pour cet alliage. On dispose certes de peu de points mais ils nous permettent de donner l'ordre de grandeur du volume amorphisé par fragment de fission. On trouve alors $6.10^{-17}\ cm^3$. Les mêmes auteurs comparent l'irradiation de U_3Si avec des fragments de fission d'une part et des ions argon de 2 MeV d'autre part. Leur calcul basé sur la théorie de LINDHARD montre que du point de vue des collisions atomiques un ion argon de 2 MeV dépose en moyenne la même énergie le long de son parcours que trois fragments de fission. Leur expérience, elle, montre qu'un ion argon de 2 MeV est équivalent à deux fragments de fission. Bien que l'ordre de grandeur soit le même cette différence va dans notre sens puisqu'elle tend à montrer que les collisions atomiques ne sont pas seules responsables de l'endommagement dans le cas des fragments de fission.

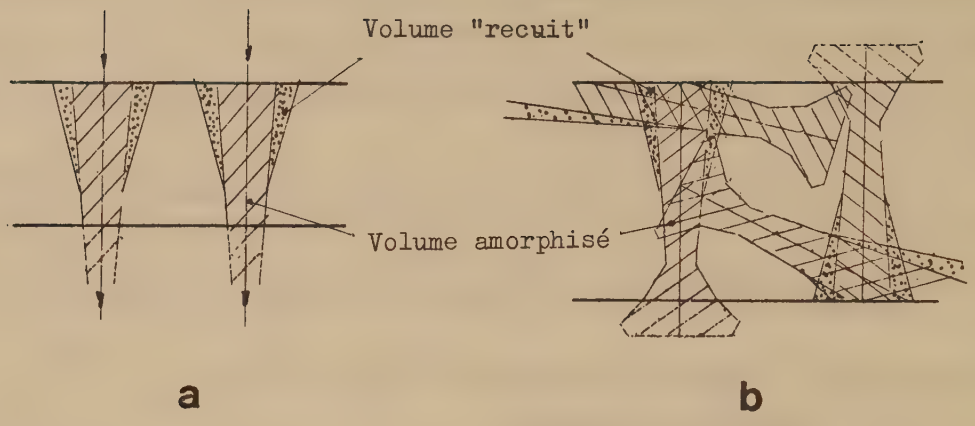


Figure 44 - Endommagement et "recuit" dans une irradiation :
a) en flux parallèle,
b) en flux isotrope.

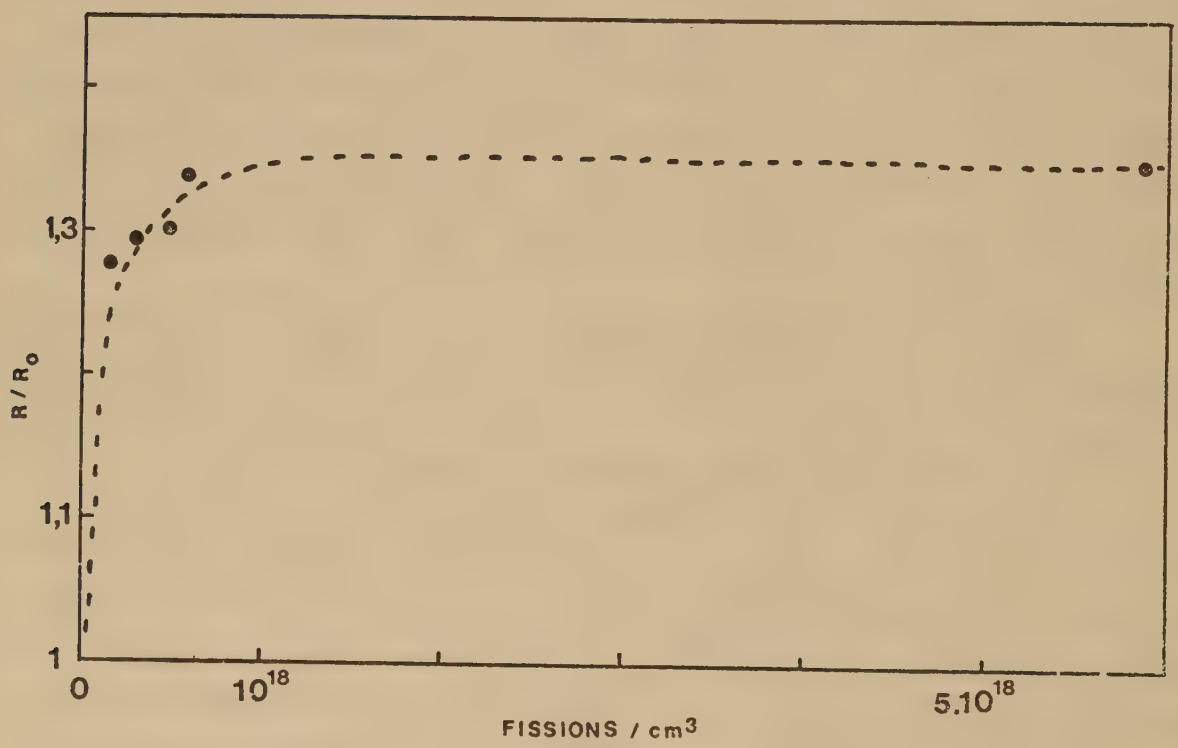


Figure 45 - Courbe, tracée à partir des résultats publiés en [5], donnant l'évolution du rapport $\frac{R}{R_o}$ en fonction de la fluence dans une irradiation à 60°C pour U_3Si.

4.7.2 - Particules alpha, tritons et neutrons.

Il n'est pas étonnant que les irradiations effectuées avec ces particules n'aient donné rien de décelable avec les rayons X. En effet les courbes de la figure 36 montrent que le taux de perte d'énergie par unité de longueur due à l'excitation électronique est trop faible pour les particules α et les $^{3}_{1}H$ pour permettre l'amorphisation. D'autre part l'énergie cédée au réseau pour ces mêmes particules est respectivement 0,25MeV pour les α et 0,03 MeV pour les $^{3}_{1}H$. Ce qui conduit à des volumes de l'ordre de 5.10^{-18} cm^3. Les flux aisément accessibles ne pouvaient donc permettre d'obtenir l'amorphisation de nos échantillons d'une façon décelable avec les rayons X.

En ce qui concerne les neutrons les sections efficaces de chocs sont de l'ordre de 10^{-24} cm^2. L'énergie moyenne transmise lors d'un choc est $\frac{T_m}{2}$ où T_m est l'énergie maximum transmissible soit ici pour des neutrons de 1 MeV respectivement 40 keV aux atomes de Pd et 14 keV aux atomes de Si ; on en déduit que l'énergie cédée au réseau par 1 neutron/cm^2 dans un échantillon de 8 μ d'épaisseur est d'environ 0,9 eV. On comprend donc que même avec des flux de l'ordre de 10^{18} n/cm^2 on ne puisse déceler l'amorphisation avec les rayons X ; en effet on calcule qu'au maximum un atome sur 2500 aura été déplacé dans ces conditions.

La résistivité aurait sans doute permis sur de telles irradiations faites à basse température de mesurer d'aussi faibles volumes d'amorphisation.

4.8 - CONCLUSION DE CE CHAPITRE.

Nous avons montré que les collisions atomiques et l'excitation électronique jouaient toutes deux un rôle dans l'amorphisation de l'alliage $Pd_{80}Si_{20}$ par les fragments de fission.

4.8.1 - Rôle des collisions atomiques.

Nous n'avons pas distingué dans l'analyse des résultats les différents types de collisions, c'est-à-dire celles qui se font à basse énergie et qui ne laissent que des défauts ponctuels et celles à plus haute énergie (typiquement 10 keV) qui provoquent des cascades de déplacements. A priori la nature du dommage peut dépendre de l'énergie des primaires crées. Nous ne pouvons pas, dans nos expériences, distinguer entre les effets des défauts isolés et des cascades de déplacement. En effet lorsque l'on étudie la distribution en énergie des primaires le long du parcours d'un fragment de fission, on s'aperçoit que le rapport entre les primaires de 100 eV et de 10 keV par exemple ne dépend pratiquement pas de l'énergie du fragment. Ceci nous permet de dire que le volume endommagé par chocs atomiques dans une tranche d'un échantillon est proportionnel à

l'énergie cédée au réseau dans cette tranche : typiquement nous avons trouvé qu'un taux de perte d'énergie de 100 eV/Å conduit à un volume de 2.10^{-13} cm^3/cm soit encore 2.10^{-17} cm^3/MeV. Or si l'on prend une énergie seuil de déplacement de l'ordre de 25 eV comme dans la plupart des cas [36] et si l'on utilise la formule de KINCHIN et PEASE [45] on obtient alors un nombre d'atomes déplacés pour 1 MeV de 20000, et l'on sait que cette formule surestime ce nombre ; or dans 2.10^{-17} cm^3 il y a approximativement 130000 atomes. Il faut donc penser que lorsqu'un atome est déplacé par un choc atomique non seulement lui mais aussi ses premiers voisins sont affectés et qu'il va y avoir un réarrangement local de ces atomes.

4.8.2 - Rôle de l'excitation électronique.

Nous avons vu que l'excitation électronique intervenait d'une part comme cause de la pulvérisation en début de parcours, d'autre part comme responsable en partie de l'amorphisation, enfin pour expliquer la remise en ordre locale. Tout ceci nous incite à reprendre la vieille idée de la "pointe thermique" évoquée dans l'introduction de ce chapitre. Il est certes reconnu que dans les métaux, bon conducteurs ce processus est inefficace à cause du trop grabd temps de relaxation de l'interaction électron-phonon, et, si l'on parle d'effets thermiques de l'irradiation dans les métaux c'est plutôt dans la cascade de déplacements ; c'est ainsi que s'expliquent la croissance naturelle ou induite [29][30]. En revanche dans un composé comme Pd-Si, qui a certes un caractère métallique, il existe vraisemblablement des liaisons de type covalent par hybridation d-s ou d-p des électrons du palladium et du silicium. Dans ce cas le temps de relaxation électron-phonon est beaucoup plus court. Il peut alors y avoir un échauffement local conduisant en surface à une éjection d'atomes, en volume à un état désordonné voire liquide au voisinage de la "trace" de la particule et à l'extérieure de cette zone à une remise en ordre.

En définitive dans l'alliage $Pd_{80}Si_{20}$ l'existence de deux phases de basse symétrie dans lesquelles il existe plusieurs types de sites cristallographiques indique que un atome de palladium peut s'entourer de diverses façons d'atomes de palladium ou de silicium. Dans l'état amorphe on doit retrouver ces divers motifs plus ou moins déformés, l'ordre à grande distance étant rompu. La différence d'énergie entre ces configurations doit être suffisamment faible pour que l'on puisse passer aisément de l'une à l'autre. Ceci permet de comprendre

que l'irradiation est un moyen efficace de passer des phases cristallines Pd_3Si et Pd_9Si_2 à l'état amorphe. On peut donc penser que les alliages que l'on sait obtenir amorphes par trempe depuis l'état liquide (on a énuméré au chapitre I les critères auxquels répondent ces alliages), et dans lesquels d'ailleurs il doit exister des liaisons de même nature que dans $Pd_{80}Si_{20}$, ont toute chance de s'amorphiser sous irradiation.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons d'abord présenté quelques résultats concernant les propriétés physiques de l'alliage amorphe $Pd_{80}Si_{20}$ obtenues par trempe rapide depuis l'état liquide. Nous avons pu constater que cet alliage amorphe se comporte comme un métal cristallin ordinaire, hormis la résistivité électrique qui l'apparente plutôt à un métal liquide. Nous avons été amenés à penser que ces propriétés étaient sensibles à des variations de l'ordre local, notamment le coefficient de température de la résistivité, cet ordre local pouvant dépendre de la préparation de l'échantillon. La diffusion des rayons X ne permet pas de préciser ce point car elle ne donne que des informations moyennées sur tout un échantillon et partielles puisque l'on a affaire à un alliage. De ce point de vue des études de résonance magnétique nucléaire ou d'effet Mössbauer apporteraient de précieux renseignements, encore faudrait-il choisir un alliage qui convienne à ce genre d'expérience.

Ensuite nous avons montré que l'irradiation par des particules lourdes et énergiques permettaient d'obtenir un état amorphe qui dépend lui aussi de la nature des effets ayant provoqué l'endommagement à savoir : collisions atomiques ou excitation électronique. Nous avons mis en évidence dans les expériences d'irradiation aux fragments de fission le mécanisme de pointe thermique qui provoque en surface la pulvérisation et en volume simultanément l'amorphisation, et une remise en ordre local. Nous pensons que ce mécanisme négligeable dans un bon métal est ici important à cause de la nature des liaisons interatomiques dans l'alliage étudié.

Il reste certes des points à préciser. Il serait intéressant en particulier d'étudier plus en détail la nature du dommage en fonction de la distance parcourue par les particules d'irradiation. Pour cela il faudrait pouvoir réaliser un empilement d'échantillons minces (épaisseur de l'ordre de 1 μ au moins) sur lesquels on ferait des mesures de résistivité électrique ou des observations au microscope électronique. La technique de fabrication de tels échantillons reste

à mettre au point, la meilleure voie possible nous semblant la coévaporation des constituants sur un substrat froid.

Enfin nous pensons que l'étude de l'état amorphe serait plus aisée sur un échantillon amorphe par irradiation aux neutrons car alors on doit obtenir des échantillons de façon reproductible. Malheureusement le prix à payer pour ceci serait de très longues irradiations (10^{20} à 10^{21} n/cm^2) et une protection importante contre la radioactivité de tels échantillons lors des mesures.

- ANNEXE I -

OBTENTION DE LA FONCTION D'INTERFERENCE a(k) ET DE LA FONCTION DE REPARTITION g(r) A PARTIR DES DONNEES EXPERIMENTALES

L'appareillage utilisé est, rappelons-le, un diffractomètre à compteur, sur lequel on opère en réflexion symétrique (figure 46). Le problème est de passer de l'intensité i lue sur le compteur au pouvoir diffusant I_N de l'objet. Il faut pour cela tenir compte de l'absorption par l'échantillon, de la géométrie du montage et du rayonnement incohérent. Ce rayonnement incohérent est essentiellement dû à la diffusion Compton car la fluorescence est éliminée par un filtre disposé devant le compteur.

- Correction d'absorption :

Désignant par i l'intensité diffusée par unité de volume, l'intensité reçue par le compteur I est donnée par $I = \frac{i\,\sigma \sin\theta}{2\mu\rho}\left[1 - \exp\left(-\frac{2\mu\rho t}{\sin\theta}\right)\right]$ (A.1) où σ est la surface irradiée de l'échantillon, μ le coefficient d'absorption masiique et ρ la masse volumique.

La mesure de ρ pour $Pd_{80}Si_{20}$ donne $\rho = 9{,}8$ g x cm^{-3} et on trouve dans les tables [46] μ (en $cm^2 x\ g^{-1}$) pour Si et Pd correspondant aux longueurs d'ondes $M_oK\alpha$ et $CuK\alpha$ d'où on en déduit μ pour $Pd_{80}Si_{20}$.

	μ Si	μ Pd	μ $Pd_{80}Si_{20}$	$\mu\rho$ $Pd_{80}Si_{20}$ (cm^{-1})
$\lambda M_oK\alpha$	6,70	26,7	25,6	251
$\lambda CuK\alpha$	60,3	20,7	19,8	1940

- Facteur géométrique :

La surface irradiée σ de l'échantillon n'est pas toujours la même et si I_o est l'intensité du faisceau incident, l'intensité au niveau de l'échantillon varie avec θ. Lorsque tout l'échantillon n'est pas éclairé c'est-à-dire lorsque $2\,L \sin\theta \geq 2\,R\,Tg\,\gamma$ soit $\theta > \theta_o$ donné par $\sin\theta_o = \frac{R\,tg\,\gamma}{L}$

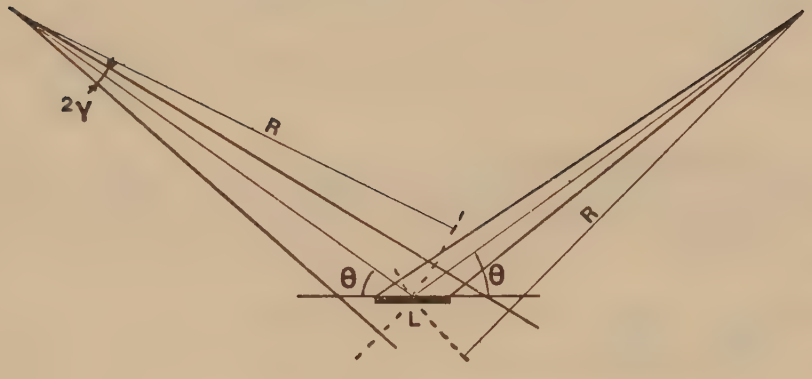


Figure 46 - Diffractomètre en réflexion symétrique.

avec L largeur de l'échantillon ℓ étant sa longueur

2γ ouverture du faisceau incident

R rayon du goniomètre

Alors $\sigma = \ell \times \frac{2R \text{ tg } \gamma}{\sin\theta} = 2\ell L \frac{\sin\theta_o}{\sin\theta} = S_o \frac{\sin\theta_o}{\sin\theta}$ $\quad S_o = 2\ell L$

et l'intensité reçue par la partie éclairée de l'échantillon est :

$$I_o \frac{2R \text{ tg } \gamma \ \ell}{\sigma} = I_o \sin\theta = I'_o$$

Lorsque tout l'échantillon est éclairé soit par $\theta < \theta_o$

$$\sigma = S_o$$

et l'intensité reçue est $I_o \frac{2\ell L \sin\theta}{2\ell L} = I_o \sin\theta = I'_o$.

Nous voyons que $\sigma = S_o \varphi(\theta,\theta_o)$ avec $\begin{cases} \varphi(\theta,\theta_o) = 1 \text{ pour } \theta < \theta_o \\ \varphi(\theta,\theta_o) = \frac{\sin\theta_o}{\sin\theta} \text{ pour } \theta > \theta_o \end{cases}$.

- Calcul de $I_N(k)$:

L'intensité diffusée par unité de volume i est la somme de deux termes $i = i_{coh} + i_{incoh}$. Désignant toujours par n_o le nombre d'atomes par unité de volume on a :

$$\frac{i_{coh}}{n_o} = \frac{I_N}{N} \times I_e$$

où I_e est donné par la formule de Thomson $I_e = r_e^2 \left(\frac{1+\cos^2 2\delta}{2}\right) \times I'_o$

de même $\frac{i_{incoh}}{n_o I_e} = m_{Pd}(F_{inc.Pd})^2 + m_{Si}(F_{inc.Si})^2 = (F_{incoh})^2$

donc d'après (A1) :

$$i = n_o I_e \left[\frac{I_N}{N} + (F_{incoh})^2\right] = I \frac{2\mu\rho}{S_o \varphi(\theta,\theta_o)} \times \frac{1}{\left[1-\exp\left(-\frac{2\mu\rho t}{\sin\theta}\right)\right]}$$

$$\frac{I_N}{N} = I \times \frac{}{n_o S_o} \times \frac{2\mu\rho}{I_o r_e^2} \times \frac{2}{1+\cos^2 2\theta)\sin\theta} \times \frac{1}{\varphi(\theta,\theta_o)} \times \frac{1}{\left[1-\exp\left(-\frac{2\mu\rho t}{\sin\theta}\right)\right]} - (F_{incoh})^2$$

$$\frac{I_N}{N} = K.I \frac{1}{\left[1-\exp\left(-\frac{2\mu\rho t}{\sin\theta}\right)\right]} \times \frac{1}{1+\cos^2 2\theta} \times \Psi(\theta,\theta_o) - (F_{incoh})^2$$

$$\text{avec } \begin{cases} \Psi(\theta,\theta_o) = \frac{1}{\sin\theta} \text{ pour } \theta < \theta_o \\ \Psi(\theta,\theta_o) = \frac{1}{\sin\theta_o} \text{ pour } \theta > \theta_o \end{cases} .$$

Donc ayant mesuré I, connaissant :

$$(F_{incoh})^2 = 0,8\ (F_{incoh\ Pd})^2 + 0,2\ (F_{incoh\ Si})^2$$

par les tables (figure 5), on peut déduire $\frac{I_N}{N}$. En réalité on ne connait pas K qui nécessiterait la mesure de I_o aussi avons-nous supposé comme c'est l'usage [8 ,12] que pour les grandes valeurs de k ($\theta \simeq 80°$) les interférences atomiques étaient négligeables et que $\frac{I_N}{N} = (F_{coh})^2$. Cette remarque permet de normaliser la courbe expérimentale. On peut alors obtenir $a(k) = \frac{I_N(k)}{N(0,8f_{Pd}^{\ 2}+0,2f_{Si}^{\ 2}}$ et en déduire $g_{Pd-Pd}(r)$ par les formules (8) ou (9).

- Obtention de g(r) :

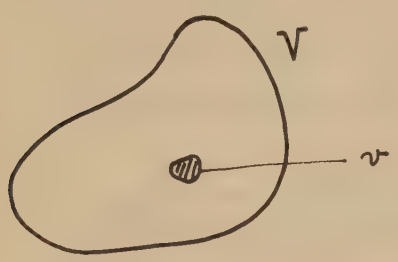
Sans reprendre dans son ensemble la méthode mise au point par DIXMIER [8] nous avons effectué la transformation de Fournier de [a(k)-1] où l'on ne connait a(k) qu'entre deux valeurs $k_{min} = 1,7\ \mathring{A}^{-1}$ et $k_{max} = 17,7\ \mathring{A}^{-1}$ en prenant soin d'éliminer les oscillations sans signification physique qui apparaissent dans g(r) pour $r \leq 1,5\ \mathring{A}$.

Pour cela nous avons coupé [a(k)-1] à différentes valeurs de k_{max} voisines et éliminer les oscillations qui manifestement dépendaient de l'endroit de la coupure.

Le pas choisi pour l'intégration numérique exprimé en $\frac{k}{2\pi}$ est $0,01\ \mathring{A}^{-1}$ ce qui nous assure de pouvoir calculer g(r) jusqu'à des valeurs de r de l'ordre de $50\ \mathring{A}$. On s'est en réalité limité à $8\ \mathring{A}$.

- ANNEXE II -

Considérons un solide cristallin de volume V très grand contenant un petit volume v de matière amorphe, les densités atomiques respectives des phases cristalline et amorphe étant n_a et n_c.



La densité atomique $\rho(\vec{r})$ d'un tel solide peut s'écrire :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_a(\vec{r}).\ \sigma_a(\vec{r}) + \rho_c(\vec{r})\ \sigma_c(\vec{r}) \qquad (1)$$

où $\rho_a(\vec{r})$ et $\rho_c(\vec{r})$ sont les densités atomiques des phases amorphe et cristalline dans un objet homogène et illimité ; $\sigma_a(\vec{r})$ et $\sigma_c(\vec{r})$ sont les facteurs de forme des volumes v et V.

Dans la mesure où le volume V est très grand vis-à-vis de v on a la relation :

$$\sigma_a(\vec{r}) = 1 - \sigma_c(\vec{r}). \qquad (2)$$

La fonction de Patterson du système est donnée par (cf [12]) :

$$\mathcal{P}(\vec{u}) = \int \rho(\vec{r})\ \rho(\vec{r} + \vec{u})\ d_3\vec{r}\ .$$

Si l'on pose $\mathcal{V}_a(\vec{u}) = \int \sigma_a(\vec{r})\ \sigma_a(\vec{r} + \vec{u})\ d_3r$, compte tenu de (2) il vient :

$$\mathcal{P}(\vec{u}) = n_a\ \rho_a(\vec{u})\ \mathcal{V}_a(\vec{u}) + n_c\ \rho_c(\vec{u})\ [V - 2v + \mathcal{V}_a(\vec{u})]$$
$$+ n_a\ \rho_c(\vec{u})\ [v - \mathcal{V}_a(\vec{u})] + n_c\ \rho_a(\vec{u})\ [v - \mathcal{V}_a(\vec{u})].$$

Soit $$\mathcal{P}(\vec{u}) = (n_c - n_a)\ \mathcal{V}_a(\vec{u})\ [\rho_c(\vec{u}) - \rho_a(\vec{u})] + n_c\ \rho_c(\vec{u})\ V + n_c\ \rho_a(\vec{u})\ v$$
$$+ \rho_c(\vec{u})\ v\ (n_a - 2n_c)\ .$$

Si on suppose de plus que $n_a \# n_c = n_o$:

$$\mathcal{P}(\vec{u}) = n_o\ (V - v)\ \rho_c(\vec{u}) + n_o\ v\ \rho_a(\vec{u}).$$

Comme la fonction d'interférence $a(\vec{h})$ est donnée par :

$$a(\vec{k}) = \frac{1}{N} \int \mathcal{P}(\vec{u})\ \exp\ (i.\vec{k}.\vec{u})\ d_3\vec{u}$$

où N est le nombre total d'atomes, il est clair que :

$$a(\vec{k}) = \frac{n_o (V - v)}{N} a_c(\vec{k}) + \frac{n_o v}{N} a_a(\vec{k}) .$$

Or $n_o (V - v) = N_c$ nombre d'atomes dans la phase cristalline et

$n_o v = N_a$ nombre d'atomes dans la phase amorphe donc

$$a(\vec{k}) = \frac{N_a}{N} a_a(\vec{k}) + \frac{N_c}{N} a_c(\vec{k}) . \qquad (3)$$

Cette relation suppose, rappelons-le, que la densité atomique est sensiblement la même dans les deux phases amorphe et cristalline et que le volume de l'une des phases est grand devant celui de l'autre.

- ANNEXE III -

Le calcul de la résistivité d'un corps quelconque peut-être fait en utilisant la notion de pseudo-potentiel développée par HARRISON [47]. Ce genre de calcul est souvent utilisé dans le cas des métaux liquides [48]. La notion de pseudo-potentiel n'est simple que dans le cas des métaux "normaux". Elle a toutefois été étendue au cas des métaux de transition [49]. Dans ce formalisme la résistivité s'écrit :

$$\rho \propto \int_0^{2k_F} a(\vec{q}) \, |w(\vec{q})|^2 q^3 dq \quad \text{où :}$$

1) $a(\vec{q})$ est la fonction d'interférence du corps considéré : $a(\vec{q}) = N|S(\vec{q})|^2$ avec N nombre d'atomes et $S(\vec{q})$ facteur se structure, $S(\vec{q})$ s'écrivant :

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_i} \exp\left(- i \vec{q} \vec{R}_i\right) .$$

2) $w(\vec{q})$ est la transformée de Fourier du pseudo-potentiel $w(\vec{r})$.

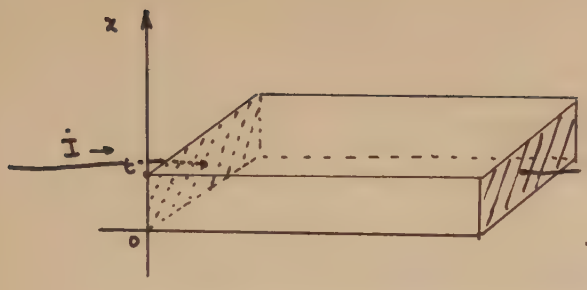
Supposons comme dans l'annexe II que l'on s'intéresse à un solide comportant deux phases, le volume de l'une des phases, la phase amorphe par exemple, étant petit devant l'autre, alors on a vu (relation (3) de l'annexe II) que :

$$a(\vec{q}) = \frac{N_a}{N} \; a_a(\vec{q}) + \frac{N_c}{N} \; a_c(\vec{q}) .$$

Supposons de plus que le terme $w(\vec{r})$ soit le même dans l'une et l'autre phase, alors :

$$\rho = \rho_o \; (1 - C_a) + \rho_a \, C_a$$

où C_a désigne la concentration atomique de la phase amorphe $\frac{N_a}{N}$, ρ_o la résistivité de la phase cristalline et ρ_a la résistivité de la phase amorphe.



C'est dire que pour un échantillon présentant une concentration variable $C_a(x)$ de phase amorphe dans son épaisseur ou autre :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{t} \int \frac{dx}{\rho_o[1 - C_a(x)] + \rho_a C_a(x)}$$

Cette relation, comme la relation (3) de l'annexe II, n'est valable que dans la mesure où la concentration d'une phase est grande devant celle de l'autre. En toute rigueur nous ne pourrons appliquer cette relation qu'en début des irradiations où $C_a(x)$ reste petit ou bien en fin d'irradiation lorsque C_a est voisin de 1.

- ANNEXE IV -

Il s'agit de montrer que $\frac{s(K'_\alpha E)}{s(K'E)} \neq \frac{s(K'_\beta E)}{s(K'E)}$ au moins dans le cas d'un alliage $Pd_{80}Si_{20}$.

La fonction $s(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon} \int_0^\varepsilon f(x)\,dx$ est tabulée pour $\varepsilon \leq 10$ [38] et pour $\varepsilon > 10$ il est facile de la calculer car alors $f(x) \neq \frac{1}{2x}$.

Pour $Pd_{80}Si_{20}$ irradié par un fragment de fission léger on calcule $\frac{K'_\alpha}{K'_\beta} = 0{,}84$ et $\frac{K'}{K'_\beta} = 0{,}908$ et le paramètre ε reste toujours inférieur à 200.

Le tableau ci-dessous donne alors pour des valeurs de $K'_\alpha E$ comprises entre 0,1 et 200 les valeurs des rapports $\frac{s(K'_\beta E)}{s(K'E)}$ et $\frac{s(K'_\alpha E)}{s(K'E)}$.

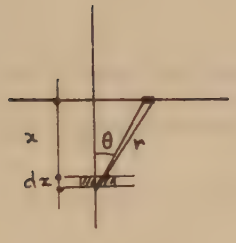
$K'_\alpha E$	0,1	1	10	100	200
$\frac{s(K'_\beta E)}{s(K'E)}$	1,01	0,97	0,935	0,925	0,925
$\frac{s(K'_\alpha E)}{s(K'E)}$	0,99	1,02	1,04	1,06	1,06

On constate donc que dans ce cas l'égalité $\frac{s(K'_\alpha E)}{s(K'E)} = \frac{s(K'_\beta E)}{s(K'E)}$ est satisfaite à mieux que 8% près.

Le même calcul pour le fragment lourd aboutit à la même conclusion.

- ANNEXE V -

CALCUL DE L'ENERGIE DEPOSEE DANS UNE IRRADIATION ISOTROPE



Une particule émise avec un angle d'incidence θ dépose à la profondeur x dans une tranche d'épaisseur $dx = \frac{\partial \nu(r)}{\partial r} \frac{dx}{\cos \theta}$. La probabilité qu'une particule soit émise avec un angle compris entre θ et $\theta + d\theta$ étant pour une source isotrope $\sin \theta d\theta$, l'énergie déposée à la profondeur x s'écrit :

$$Q_n(x) = \int_x^{R_m} \frac{\partial \nu(r)}{\partial r} \frac{dr}{r}$$

ce qui s'écrit encore :

$$\frac{\nu(R_m)}{R_m} - \frac{\nu(x)}{x} \int_x^{R_m} \frac{\nu(r)}{r^2} dr.$$

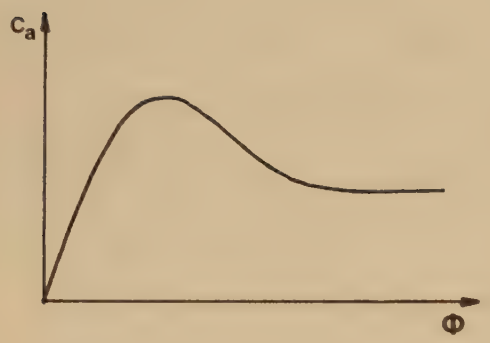
- ANNEXE VI -

Prenons un modèle simple dans lequel nous désignerons par C_a la concentration de la phase amorphe, C_r celle de la phase "recuite" q_a et q_r étant les volumes d'amorphisation et de "recuit".

On a alors les équations :

$$\frac{dC_a}{d\Phi} = q_a (1 - C_a) - q_r C_a$$

$$\frac{dC_r}{d\Phi} = q_r C_a - q_a C_r \quad .$$



On ne peut rendre compte d'une courbe $C_a(\Phi)$ telle que celle représentée ci-contre si q_r est constant avec Φ ; il est nécessaire que le volume de "recuit" q_r soit une fonction croissante de Φ.

BIBLIOGRAPHIE

[1] M.C. WITTELS, Phil. Mag. 2, 1445, (1957).

R. COMES, M. LAMBERT et A. GUINIER, Interaction of Radiation with solids édité par A. BISHAY. Plenum Press - New York (1967), p. 319.

[2] M. ROMIEU et J. BLOCH, C.R.A.S. Paris 260B, 4194, (1965).

[3] J. BLOCH, J. Nucl. Mat. 2, 203, (1962).

[4] B.G. CHILDS et J. Mac GURN, Atomic Energy of Canada, rapport A.E.C.L. 944 (1959).

[5] C.R. HANN, R.D. LEGGETT, M.A. FERADAY et G.H. CHALDER, J. Nucl. Mat. 31, 114, (1969).

J.R. Mac EWAN et R.R. MEADOWCROFT, J. Nucl. Mat. 40, 311, (1971).

D.G. WALKER, J. Nucl. Mat. 37, 48, (1970).

[6] W. KLEMENT, R.H. WILLENS, P. DUWEZ, Nature, 187, 869, (1960).

[7] P. DUWEZ, Phase Stability in metals and alloys édité par P.S. RUDMAN, J. STRINGER, R.I. JAFFEE - Mc Graw Hill (1967), page 523.

[8] J. DIXMIER, Thèse Orsay (1969).

[9] J. DIXMIER, Communication personnelle (1972).

[10] J. DIXMIER et A. GUINIER, Mém. Scient. Rev. Métall. 64, 53, (1967).

[11] R.C. RUHL, Mater. Sci. Eng. 1, 313, (1967).

[12] A. GUINIER, Théorie et technique de la Radiocristallographie. Dunod - Paris (1964), page 403.

[13] J.E. ENDERBY, D.M. NORTH et P.A. EGELSTAFF, Adv. Phys. 16, 171, (1967).

[14] J.E. ENDERBY, D.M. NORTH et P.A. EGELSTAFF, Phil. Mag. 14, 961, (1966).

[15] A. NYLUND, Acta Chem. Scand. 20, 2381, (1966).

[16] R.C. CREWDSON, Ph. D. Thesis. California Institure of Technology - Pasadena - California (1966).

[17] D. LESUEUR, J.Y. THOMAS, V. VENDITTI, Rev. Phys. Appl. 6, 91, (1971).

[18] T. MASUMOTO et R. MADDIN, Acta Mét. 19, 725, (1971).

[19] H.S. CHEN, M.J. LEAMY et M. BARMATZ, J. of Non Crystalline Solids 5, 444, (1971).

[20] H.S. CHEN et T.T. WANG, J. Appl. Phys. 41, 5338, (1970).

[21] Y. QUERE, Thèse Orsay (1968).

[22] R.L. FLEISHER, P.B. PRICE et R.M. WALKER, Phys. Rev. 133A, 1443, (1964).

[23] C.F. WILLIAMSON, J.P. BOUJOT, P. PICARD, Rapport C.E.A.-R-3042.(1966).

[24] C. WEINBERG, R.R. CONTE et J. DURAL, Note C.E.A.-N-1315 (1970).

[25] M. DEBEAUVAIS, M. MAURETTE, J. MORY, R.M. WALKER, Inter. J. Appl. Rad. Isotopes 15, 289, (1964).

[26] D. LESUEUR, C.R.A.S. Paris 266B, 1038, (1968).

[27] R.R. CONTE, J. DURAL, Rev. Phys. Appl. 2, 1, (1967).

[28] J. LETEURTRE, Thèse Orsay (1968).

[29] J. PONSOYE, Rad. Effects 8, 13, (1971).

[30] J. LETEURTRE, J.L. POUCHOU, L. ZUPPIROLI, A. FRANCOIS, N. HOUSSEAU et J. DURAL, Phys. Lett. 38A, 411 (1972).

[31] J.R. PARSONS, Phil. Mag. 12, 1159, (1965).

V.M. GUSEV, Yu.V. MARTYNENKO et C.V. STARININ, Atomic collision Phenomena in Solids édité par D.W. PALMER, M.W. THOMPSON, P.D.TOWNSEND North Holland Publishing Company (1970) page 162.

[32] R. KELLY et H.M. NAGUIB, ibidem page 172.

[33] J. SOULLARD, Thèse Poitiers (1972).

[34] J. BLOCH, J. DOULAT et J. BLIN, J. Nucl. Mat. 3, 327, (1961).

[35] J. BLOCH, C.R.A.S. 259, 1343, (1964).

[36] F. SEITZ et J.S. KOEHLER, Solid State Physics, 2, 305, Academic Press 1956.

[37] J. LINDHARD et M. SCHARFF, Phys. Rev. 124, 128, (1961).

[38] J. LINDHARD, M. SCHARFF et H.E. SCHIØTT, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 33, 14, (1963).

[39] N. BOHR, ibidem 18, 8, (1948).

[40] J. LINDHARD, VIBEKENIELSEN et M. SCHARFF, ibidem, 33, 10, (1963).

[41] M. CANCE, P. CHABRY, J.P. GENTHON, Note C.E.A.-N-1294 (1970).

[42] H.S. CHEN, D. TURNBULL, Acta Met. 17, 1021, (1969).

[43] R.I. GARBER, V.S. KARASEV, V.M. KOLYADA et A.I. FEDORENKO, Atomnaïa Energinia 28, 400, (1970).

[44] P. SIGMUND, Physics of ionized gazes édité par M.V. KUREPA Institut de Physique de Belgrade (1972), page 137.

[45] G.H. KINCHIN et R.S. PEASE, J. Nucl. Energy 1, 200, (1955).

[46] L.I. MIRKIN, Handbook of X-Ray analysis of polycristalline materials - Consultants-Bureau - New-York (1964).

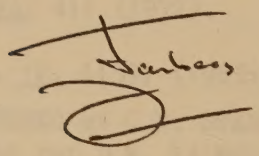
[47] W.A. HARRISON, Pseudopotentials in the Theory of Metals W.A. Benjamin, Inc, New York (1966).

[48] J.M. ZIMAN, Phil. Mag. 6, 1013, (1961).

[49] W.A. HARRISON, Phys. Rev. 181, 1036, (1969).

Manuscrit reçu le 3 août 1973

Vu et approuvé

Orsay, le 5 juin 1973

Le Vice-Président du Centre d'Orsay